



**Universidade de Brasília**  
**Instituto de Química - Laboratório de Catálise**

**TESE DE DOUTORADO**

***REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO E DE BIGINELLI VIA  
CATÁLISE POR POLIOXOMETALATOS  
IMPREGNADOS EM ZEÓLITA Y***

*Elon Ferreira de Freitas*

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sílvia Cláudia Loureiro Dias**

**Brasília, DF**

**Fevereiro - 2017**



**Universidade de Brasília**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**TESE DE DOUTORADO**

*Elon Ferreira de Freitas*

**REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO E DE BIGINELLI  
VIA CATÁLISE POR POLIOXOMETALATOS  
IMPREGNADOS EM ZEÓLITA Y**

Tese apresentada ao Instituto de Química da  
Universidade de Brasília como parte dos  
requisitos necessários à obtenção do título  
de Doutor em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sílvia Cláudia Loureiro Dias

**Brasília, fevereiro de 2017**

## Folha de Aprovação

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado do (a) aluno (a) **Elon Ferreira de Freitas**, matrícula nº **13/0092312**, intitulada *“Reação de Esterificação e de Biginelli via Catálise por Polioxometalatos Impregnados em Zeólita Y”*, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 23 de fevereiro de 2017.

Prof.<sup>a</sup> Dra. Sílvia Cláudia Loureiro Dias  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Brenno Amaro da Silveira Neto  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof.<sup>a</sup> Dra. Claudia Cristina Gatto  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Luiz Marcos Dezaneti  
Membro Titular (IFB)

Prof. Dr. Marcello Moreira Santos  
Membro Titular (IQ/UnB)

Dra. Ednéia Caliman  
Membro Suplente (ANP)

Em 23 de fevereiro de 2017.

*“Encheste o meu coração de alegria, alegria maior do que a daqueles que têm fartura de trigo e de vinho. Em paz me deito e logo adormeço, pois só tu, Senhor, me fazes viver em segurança.”*

Salmos 4: 7-8



Dedico o trabalho a minha família e a  
minha querida esposa Kaliana.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela vida. Por manter minha saúde mental, física e emocional durante a realização desse trabalho. Por me dar tantas bênçãos, mesmo sem merecer. Por colocar em meu caminho pessoas que contribuíram na elaboração desse trabalho e no meu crescimento profissional. Entendo que cada pessoa que citarei abaixo foi presente de Deus em minha vida.

Agradeço a minha esposa, namorada, companheira, cúmplice Kali. Ela que me incentiva diariamente e faz a vida se tornar mais fácil. Obrigado pelo carinho, compreensão, amor, amizade e paciência. Sou muito feliz por ter você ao meu lado.

Agradeço aos meus familiares que me acompanham e torcem para que meus planos deem certo. Minha mãe que sonha junto comigo, meu pai que está sempre disposto a ajudar, minha irmã, cunhado e sobrinhas (Hellen, Edmilson, Rárika e Evilyn) por estarem por perto. À minha vó Zíbia que sempre se lembra de mim em suas orações.

Sou muito grato a Deus por ter colocado em meu caminho os professores do LabCat. Minha orientadora Sílvia e mãe dos alunos nas horas vagas, por ter me aceito como orientando e por não me deixar desanimar com as adversidades da vida acadêmica e nem com as minhas dificuldades. Ao professor Zeca, que exerce a profissão com paixão e dedicação, que está sempre disponível para discussões e para tirar dúvidas.

Professor Júlio, muito obrigado por auxiliar tanto, tirando dúvidas na utilização de equipamentos. Obrigado professor Brenno por estar auxiliando no enriquecimento deste trabalho com as reações de Biginelli. Agradeço ao Roberto Yoshio (Betinho) por se dispor do seu tempo e a ajudar com seus conhecimentos para execução das reações de Biginelli.

Aos amigos do LabCat que tornam os dias de trabalho mais divertidos. Ao Mateus pela amizade e sua contribuição e auxílio no desenvolvimento deste trabalho. José (Zé) Cardozo e Diogo Mrozinsk pelas prozas. Agradeço ao meu amigo irmão, Elieser, pela amizade. E também amigos do PG da Terceira Igreja Batista que tanto têm cuidado de mim.

## RESUMO

Zeólitas e polioxometalatos são catalisadores utilizados em processos ambientais importantes e sua combinação produz um novo sólido com vantagens de ambos os catalisadores. Neste trabalho, materiais com ácido 12-tungstosilícico ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) ou ácido 12-tungstosilícico ( $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ) suportado em zeólita Y foram preparados por impregnação incipiente e aquosa, mantendo a estrutura de Keggin. A dispersão de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ou  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  sobre a superfície da zeólita Y levou a formação de nanocristais de 5 nm e 23 nm, respectivamente. Embora a cristalinidade tenha diminuído com o carregamento de HPA, as imagens MEV mostraram que a morfologia original da zeólita Y foi conservada e uma forte interação entre os sólidos pode ser inferida a partir dos espectros de RAM RMN. A formação de mesoporos secundários na estrutura da zeólita Y foi relacionada ao processo de desaluminação parcial que ocorreu durante a impregnação. A impregnação de heteropolíácidos na zeólita Y resultou no desaparecimento dos sítios ácidos de Lewis, devido a interação com o ânion de Keggin, fazendo com que o sólido tenha predominantemente sítios do tipo Brønsted. Os novos sítios mantiveram força ácida superiores a  $-100 \text{ kJ mol}^{-1}$  com um número geralmente maior do que os sólidos individuais, pois estes tinham aproximadamente a mesma força ácida dos sítios ( $-147 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Foi observada uma conversão mais elevada (77%) para a reação de esterificação para as amostras preparadas por impregnação incipiente. Adicionalmente, os sólidos ácidos preparados por impregnação aquosa foram também aplicados na reação multicomponente (RMC) de Biginelli para produzir a 3,4-dihidropirimidina-2(1H)-ona (DHPM). A otimização das condições de reação foi realizada e resultados promissores foram obtidos com 99% de rendimento para a reação de benzaldeído, acetoacetato de etila e ureia (proporção em mmol de 1:1:1), contendo 50 mg do catalisador 28%HSiW/Y-AQ, líquido iônico hexafluorofosfato de 1-*N*-butil-3-*N*-metil-imidazólio (BMI.PF6) como solvente, a  $100^\circ\text{C}$  e tempo de reacional de 1 h. Os resultados demonstraram que a elevada força ácida do catalisador é essencial para obter bons rendimentos na reação de esterificação, enquanto que para a reação RMC de Biginelli, a existência de um maior número de sítios ácidos é mais importante do que a força ácida do catalisador.

## **ABSTRACT**

Zeolites and polyoxometalates are catalysts used in significant environmental processes and their combination produces a new solid tailoring the advantages of both catalysts. In this work, supported 12-tungstophosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) or 12-tungstosilicic acid ( $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ) on zeolite Y was prepared by incipient and aqueous impregnation, which maintained the Keggin structure. The dispersion of  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  or  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  on zeolite Y surface lead to nanocrystals of 5 nm and 23 nm, respectively. Although the crystallinity decreased with HPA loading, the SEM images showed that the original morphology of zeolite Y was conserved and a strong interaction between the solids could be inferred from the MAS NMR spectra. Enhanced formation of secondary mesopores on the zeolite Y structure was related to the partial dealumination process that took place during the impregnation. Heteropolyacid impregnation on zeolite Y resulted on the disappearance of the Lewis acid sites, because of the interaction with the Keggin anion, thus causing the solid to have predominantly Brønsted type acid sites. The new sites kept the strengths higher than  $-100 \text{ kJ mol}^{-1}$  with a generally increased number because the individual solids had about the same strength of sites ( $-147 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Higher conversion (77%) for esterification reaction was observed for the samples prepared by incipient impregnation. In addition, the solid acids prepared by aqueous impregnation were also applied in the multicomponent reaction (MCR) of Biginelli to produce the 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one (DHPM). The optimization of the reaction condition was carried out and promising results were obtained with 99% yield for the reaction of benzaldehyde, ethyl acetoacetate and urea (mmol ratio: 1:1:1), containing 50 mg of 28%HSiW/Y-AQ catalyst, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ( $\text{BMI.PF}_6$ ) ionic liquid as solvent, at  $100^\circ\text{C}$  and reaction time of 1 h. The results have demonstrated that high acidic strength of the catalyst is essential to obtain good yields in the esterification reaction, whereas for Biginelli's MCR reaction, the existence of a greater number of acidic sites is more important than the acidic strength of the catalyst.

## **ÍNDICE**

<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>IV</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>V</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>VI</b>
<b>ÍNDICE .....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS .....</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE ESQUEMAS.....</b>	<b>XIII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>XIV</b>
<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 ZEÓLITAS.....	1
1.2 HETEROPOLIÁCIDOS.....	6
1.3 HETEROPOLIÁCIDOS SUPORTADOS.....	9
1.4 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.....	10
1.5 REAÇÕES MULTICOMPONENTES .....	11
1.6 REAÇÃO DE BIGINELLI.....	13
1.7 OBJETIVOS .....	15
<b>2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>17</b>

2.1	MATERIAIS .....	18
2.2	PREPARO DOS CATALISADORES.....	19
2.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES E TESTES CATALÍTICOS	20
2.3.1	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (FRX/EDX).....	20
2.3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	20
2.3.3	ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR) .....	21
2.3.4	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO COM ROTAÇÃO NO ÂNGULO MÁGICO (RAM-RMN) .....	22
2.3.5	ANÁLISE TEXTURAL .....	23
2.3.6	CARACTERIZAÇÃO ÁCIDA DOS MATERIAIS POR ADSORÇÃO GASOSA DE PIRIDINA .....	24
2.3.7	TERMOGRAVIMETRIA (TG/DTG) PARA QUANTIFICAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS APÓS ADSORÇÃO GASOSA DE PIRIDINA.....	25
2.3.8	CALORIMETRIA.....	26
2.4	REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.....	27
2.5	REAÇÃO MULTICOMPONENTE DE BIGINELLI .....	27

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....29**

	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....	30
3.1.	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (FRX/EDX).....	30
3.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	31
3.3.	ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR) .....	33
3.4.	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR EM ESTADO SÓLIDO COM ROTAÇÃO NO ÂNGULO MÁGICO (RAM-RMN) .....	35
3.5.	ANÁLISE TEXTURAL .....	42
3.6.	CARACTERIZAÇÃO ÁCIDA DOS MATERIAIS POR ADSORÇÃO GASOSA DE PIRIDINA .....	44
3.7.	CALORIMETRIA.....	46

3.8.	REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO E BUTANOL PARA FORMAÇÃO DO ACETATO DE BUTILA.....	48
3.9.	REAÇÃO MULTICOMPONENTE DE BIGINELLI .....	52
<b>4.</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>61</b>
4.1	CONCLUSÕES.....	62
4.2	PERSPECTIVAS .....	63
<b>5.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>65</b>
<b>6.</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>70</b>
<b>ANEXO I.....</b>		<b>71</b>
<b>ANEXO II.....</b>		<b>77</b>
<b>ANEXO III.....</b>		<b>79</b>

## ***LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS***

AAS – Espectrometria de Absorção Atômica

BET – Brunauer, Emmet e Teller

BJH – Barrett, Joyner e Halenda

CG-FID – Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização por Chama

DRX – Difração de Raios X

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTG – Derivada da Curva Termogravimétrica

FT-IR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

HPA – Heteropoliácido

HPMo – Ácido 12-molibdofosfórico

HPW – Ácido 12-tungstofosfórico

HSiW – Ácido 12-tungstosilícico.

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

MCM – Mobil Composition of Mater

POMs – Polioxometalatos

ppm – Parte por milhão

Py – Piridina

RAM – Rotação no Ângulo Mágico (MAS)

RMN de  $^1\text{H}$  – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

RMN de  $^{29}\text{Si}$  – Ressonância Magnética Nuclear de Silício

RMN de  $^{27}\text{Al}$  – Ressonância Magnética Nuclear de Alumínio

RMN de  $^{31}\text{P}$  – Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo



STP – Pressão e temperatura padrão correspondente a 0 °C e 760 mm Hg (sigla derivada do inglês *standard temperature and pressure*)

T<sub>d</sub> – Tetraédrico

O<sub>h</sub> - Octaédrico

v<sub>as</sub> – Vibração de estiramento assimétrico

v<sub>s</sub> – Vibração de estiramento simétrico

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1. Valores de HPA suportado na zeólita Y. O valor nominal corresponde à quantidade que foi pesada e o valor atual corresponde ao resultado obtido por EDX. ....	30
Tabela 2. Cristalinidade (C) calculada usando DRX ( $C_{DRX}$ ) e fisissorção de nitrogênio ( $C_{ADS}$ ) para catalisadores suportados por impregnação incipiente e aquosa. ....	33
Tabela 3. Quantidade relativa de alumínio tetraédrico ( $Al_{td}$ ) em amostras com HPA suportado por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ). ....	42
Tabela 4. Quantidade de piridina quimicamente adsorvida por grama de amostra X%HPA-Y. ....	46
Tabela 5. Quantidade (n, mmol g <sup>-1</sup> ) de sítios e força ácida ( $-\Delta H$ , kJ mol <sup>-1</sup> ) dos sítios mais fortes obtidos por calorimetria da adsorção de piridina nas amostras X%HPW/Y-IN e X%HPW/Y-AQ. ....	47
Tabela 6. Quantidade (n, mmol g <sup>-1</sup> ) de sítios e força ácida ( $-\Delta H$ , kJ mol <sup>-1</sup> ) dos sítios mais fortes obtidos por calorimetria da adsorção de piridina nas amostras X%HSiW/Y-IN e X%HSiW/Y-AQ. ....	48
Tabela 7. Lixiviação (L) de HPA (%), conversão (C) de n-butanol com ácido acético para acetato de butilo (%) e número de rotação (TON) dos catalisadores, de acordo com o método de preparação (M). As condições reacionais foram as seguintes: 100 °C; 1 h; Uma relação molar butanol: ácido acético 2:1; Proporção em massa de catalisador de 10% em relação à massa de ácido acético. ....	49
Tabela 8. Efeito da composição do catalisador no rendimento da reação modelo de Biginelli. ....	54
Tabela 9. Comparação dos resultados de rendimento da reação modelo de Biginelli. ....	59
Tabela 10. Teste reacional da reação de Biginelli utilizando tioureia. Condições reacionais: Tempo reacional de 1 h, à temperatura de 100 °C, 1 mmol de cada reagente, 0,5 mL do solvente BMI.PF <sub>6</sub> e 50 mg de catalisador. ....	60

## **LISTA DE ESQUEMAS**

Esquema 1. Construção de quatro estruturas diferentes a partir da sodalita ou cavidade $\beta$ . Ao lado da estrutura está o símbolo mnemônico correspondente. <sup>10</sup> .....	4
Esquema 2. Modelo da reação de esterificação.....	11
Esquema 3. Representação de uma sequência reacional linear e de uma reação multicomponente.[Adaptado da referência 52] .....	12
Esquema 4. Estrutura do produto proposto por Pietro Biginelli em 1891. ....	13
Esquema 5. Representação da reação modelo de Biginelli, com estrutura do produto revisitada (1893).....	13
Esquema 6. Representação do sistema simultâneo de adsorção de piridina. ....	24
Esquema 7. Calorímetro isoperibólico.....	26
Esquema 8. Representação da reação de Biginelli para síntese de 3,4-dihidropirimidin-2(1H)-ona. ....	53

## **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1. Representação das unidades secundarias de construção (SBU) das zeólitas. A frequência de ocorrência em estruturas é dada entre parênteses. <sup>9</sup> .....	3
Figura 2. Modelo de ligação de Al-OH-Si em (A) materiais cristalinos e em (B) materiais amorfos. [Adaptado da referência 2] .....	5
Figura 3. Representação da estrutura de Keggin e indicação dos quatro tipos de oxigênios presentes na estrutura. <sup>22</sup> .....	8
Figura 4. Estrutura primária (a) secundária (b e c) e terciária (d) dos HPAs. <sup>23</sup> .....	8
Figura 5. Exemplos de DHPMs que possuem atividade biológica. [Modificado da referência 50] .....	14
Figura 6. Difrátogramas das zeólita Y calcinada; HPW suportado na zeólita Y por impregnação incipiente e aquosa e HPA comercial sendo A) para HPW e B) HSiW. O (*) indica picos relacionados ao porta amostra de alumínio. ....	32
Figura 7. Representação da estrutura de Keggin e dos quatro tipos de átomos de oxigênio da estrutura. Oxigênio ligado ao heteroátomo (O <sub>a</sub> ), oxigênio ligado a duas tríades (O <sub>b</sub> ), oxigênio que une octaedros da mesma tríade (O <sub>c</sub> ) e oxigênio terminal (O <sub>d</sub> ). [Modificado das referências]. <sup>22,62</sup> .....	33
Figura 8. Espectros de FT-IR da zeólita Y calcinada; Amostras com HPA suportado por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ) sendo A) para amostras com HPW e B) com HSiW. ....	34
Figura 9. Espectros de RAM-RMN de <sup>31</sup> P para as amostras com HPW suportado em zeólita Y e HPW hidratado (frasco). ....	36
Figura 10. Representação dos ambientes químicos de Si presentes na zeólita Y. ....	37
Figura 11. Espectros de RAM-RMN de <sup>29</sup> Si para as amostras com HSiW suportado preparado por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ), também da zeólita HY e do HSiW comercial. ....	38
Figura 12. Espectro de RAM-RMN de <sup>27</sup> Al da zeólita Y calcinada e; A) amostras com HPW suportado em zeólita Y por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ) e B) amostras com HSiW suportado em zeólita Y por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ). ....	39

Figura 13. Deconvolução dos espectros de RAM-RMN de $^{29}\text{Si}$ das amostras suportadas com HPW por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ).....	40
Figura 14. Deconvolução dos espectros de RAM-RMN de $^{29}\text{Si}$ das amostras suportadas com HSiW por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ).....	41
Figura 15. Distribuição de áreas superficiais específicas dos catalisadores. ....	44
Figura 16. Espectros FT-IR após adsorção gasosa de piridina sobre a zeólita Y calcinada; amostra HPA suportado preparada por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ) e HPA comercial para A) HPW e B) HSiW.....	46
Figura 17. Conversão da reação de esterificação do n-butanol e ácido acético em função do tempo. Condições: 100 ° C, proporção molar butanol: ácido acético 2: 1 e proporção em massa do catalisador 40% de HPW/Y-IN igual a 10% em relação à massa de ácido acético. ....	51
Figura 18. Espectro de RAM-RMN de $^{31}\text{P}$ da amostra 40%HPW/Y-IN antes de ser utilizada e após o 3 ciclos de utilizações na reação de esterificação do n-butanol com ácido acético (condição: 100 °C, razão molar de 2:1 n-butanol:ácido acético, e massa de catalisador foi 10 % (m/m) da massa do ácido acético utilizado na reação). ....	52
Figura 19. Efeito da temperatura reacional no rendimento da reação de Biginelli. Tempo reacional de 1 h com 30 mg de catalisador, 1mmol de cada reagente e sem solvente. ....	55
Figura 20. Efeito do solvente no rendimento da reação de Biginelli. Tempo reacional de 1 h, 30 mg de catalisador à temperatura de 100 °C, 1mmol de cada reagente, 0,5 mL de solvente. ....	56
Figura 21. Efeito da massa do catalisador no rendimento da reação de Biginelli. Tempo reacional de 1 h, à temperatura de 100 °C, 1 mmol de cada reagente, 0,5 mL do solvente BMI.PF <sub>6</sub> .....	57
Figura 22. Perfil reacional da reação. Variação do tempo reacional de 5 min até 180 min. Temperatura de 100 °C, 1 mmol de cada reagente, 0,5 mL do solvente BMI.PF <sub>6</sub> e 50 mg de catalisador. ....	57
Figura 23. Produtos da reação de Biginelli que estão sendo testados para os catalisadores 28%HSiW/Y-AQ e 44%HSiW/Y-AQ, nas melhores condições encontradas para o produto padrão da reação. ....	64
Figura 24. Isotherma dos materiais de partida: HPW, HSiW e HY.....	72

Figura 25. Isoterma das amostras suportadas de HPW preparadas por A) impregnação incipiente (IN) e B) aquosa (AQ).....	73
Figura 26. Isoterma das amostras suportadas de HSiW preparadas por A) impregnação incipiente (IN) e B) aquosa (AQ).....	74
Figura 27. Distribuição de volume de poro (dV/dD) da zeólita Y calcinada e materiais suportados com HPW por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ).....	75
Figura 28. Distribuição de volume de poro (dV/dD) da zeólita Y calcinada e materiais suportados com HSiW por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ).....	76
Figura 29. Imagens de MEV do HPA (HPW and HSiW) em comparação com os materiais suportados X%HPA/Y por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ).....	76
Figura 30. Espectro de $^1\text{H}$ RMN do composto 3,4-dihidropirimidin-2(1H)-ona. ....	78

## ***1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS***

---

## INTRODUÇÃO

### 1.1 ZEÓLITAS

O termo zeólitas foi utilizado inicialmente em referência a uma família de minerais naturais com propriedades de troca iônica e que pareciam ferver quando aquecidos (capacidade de dessorção reversível de água). A descoberta desse tipo de material ocorreu em 1756 por Axel Fredrik Cronstedt e devido a essa propriedade de perda de água sob aquecimento, foi dado o nome de zeólitas a esses materiais (do grego, *zeo* e *lithos*, que significa pedra que ferve).<sup>1,2</sup> Até o final da década de 1940 apenas zeólitas naturais eram estudadas.<sup>3</sup>

As zeólitas naturais apresentam uma grande quantidade de impurezas e uma composição química variada, dependendo do local de extração, o que representa um inconveniente para aplicações em catalise. Por volta de 1948, Milton, Breck e colaboradores,<sup>4</sup> iniciaram trabalhos visando o desenvolvimento de zeólitas sintéticas. As primeiras zeólitas sintéticas foram a A, X, Y e mordenita.<sup>5</sup> Em 2002, aproximadamente 130 tipos de zeólitas sintéticas, e cerca de 40 tipos de zeólitas naturais foram catalogadas.<sup>2,4</sup> Em 2007, o número de zeólitas sintéticas foi atualizado para 176 e, até 2012, foram caracterizadas mais de 60 zeólitas de ocorrência natural. Apenas sete ocorrem em grandes depósitos, principalmente na China e em Cuba.<sup>6,7</sup>

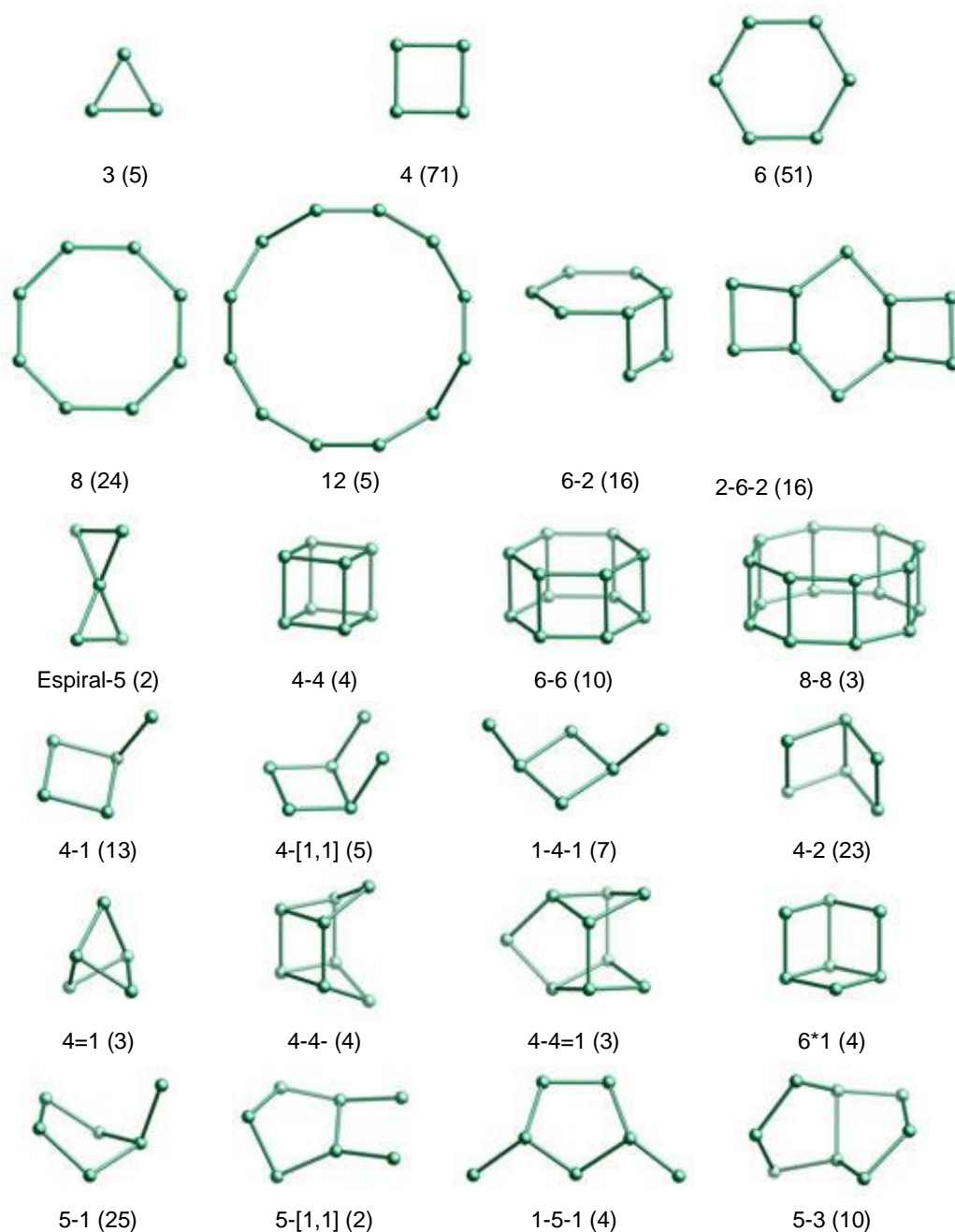
Zeólitas são, classicamente, definidas como aluminossilicatos cristalinos com estrutura tridimensional composta pelo compartilhamento de átomos de oxigênio por átomos T de coordenação tetraédrica (TO<sub>4</sub>) cujo átomo T pode ser Al ou Si.<sup>2,3,8</sup> Esta definição foi expandida para abranger um maior número de materiais. Assume-se que outros elementos como B, Ga, Ge, Fe, P, Co, entre outros, podem estar tetraedricamente coordenados e os materiais devem possuir densidade estrutural menor que 21 átomos T por 1000 Å<sup>3</sup>.<sup>6</sup>

A fim de facilitar a compreensão do agrupamento dos átomos, na formação das estruturas zeolíticas, unidades secundárias de construção foram



criadas. Em 1968, Meier<sup>1</sup> propôs a utilização das SBU (unidades secundárias de construção) em função dos diferentes tipos de interligação desses tetraedros (Figura 1). As diferentes formas de organização dessas SBU geram diferentes tipos de materiais cristalinos. O número de SBU inicialmente proposta por Meier foi de 8 unidades, mas atualmente esse número já atingiu o valor de 23.<sup>1,6</sup> Vale ressaltar que as SBU são apenas unidades de construção topológicas teóricas que facilitam o entendimento da estrutura da zeólita e que não se deve considerar a existência dessas espécies em solução durante a cristalização de um material zeolítico.

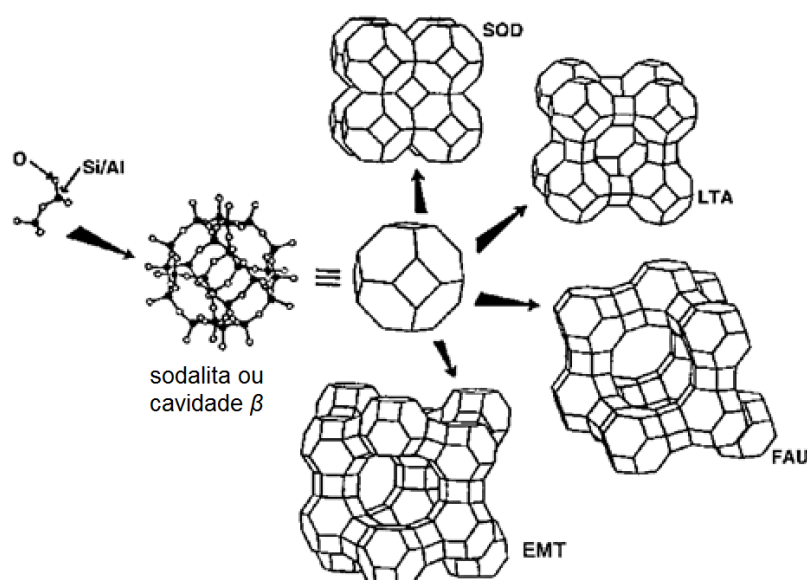
A IZA (Associação Internacional de Zeólitas) juntamente com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) atribui um código mnemônico de três letras para cada estrutura identificada. Esses códigos estão relacionados a tipos de estruturas tridimensionais e não devem ser confundidos com materiais reais. Eles apenas descrevem o tipo de rede e a forma que os átomos são compartilhados na estrutura, *e.g.*, o símbolo FAU representa a estrutura da faujasita que é observada na zeólita X e Y.<sup>6</sup>



**Figura 1.** Representação das unidades secundárias de construção (SBU) das zeólitas. A frequência de ocorrência em estruturas é dada entre parênteses.<sup>9</sup>

Esses códigos contêm apenas letras maiúsculas do alfabeto romano e são geralmente derivados dos nomes dos materiais. Para estruturas interrompidas, o código de 3 letras é precedido por um hífen, e.g., -CLO (cloverita). Para materiais intercrecidos, é acrescentado um asterisco que denota a estrutura de um hipotético membro final, e.g., \*BEA (Beta).<sup>6</sup>

Uma das zeólitas mais estudadas é a Y, que possui estrutura FAU. A construção da estrutura se dá pelo arranjo de tetraedros ( $\text{TO}_4$ ) que se agrupam para formar o poliedro chamado de caixa sodalita (Esquema 1). O agrupamento da sodalita por diferentes faces pode formar diferentes tipos de estruturas zeolíticas, como mostrado no Esquema 1.<sup>10</sup>



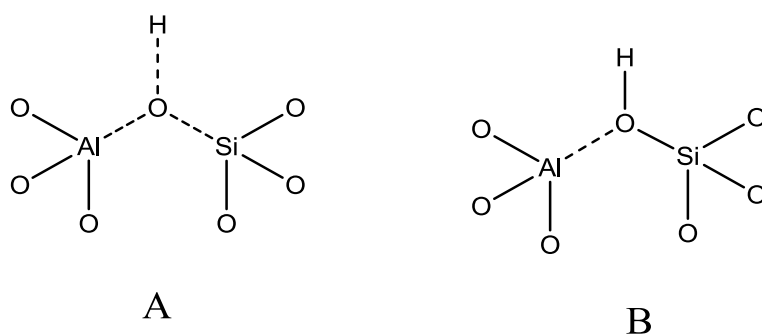
**Esquema 1.** Construção de quatro estruturas diferentes a partir da sodalita ou cavidade  $\beta$ . Ao lado da estrutura está o símbolo mnemônico correspondente.<sup>10</sup>

Embora, as zeólitas X e Y apresentem a mesma estrutura cristalina, trata-se de dois materiais diferentes. O que as diferencia é a relação Si/Al, que para a zeólita X essa relação está entre 1 e 1,5 e para zeólita Y a relação é superior a 1,5. O aumento da quantidade de Al na estrutura da zeólita aumenta a quantidade de carga na estrutura, fazendo-se necessária a presença de um cátion para o balanceamento de carga.<sup>1,5</sup> A acidez de Brønsted dos materiais zeolíticos é proveniente da presença de prótons que atuam contrabalanceando a carga da zeólita.<sup>11</sup> Apesar de haver um aumento do número de sítios ácidos com a diminuição da relação Si/Al, essa tendência resulta em maior fragilidade estrutural.

A estabilidade das zeólitas em termos térmicos e estruturais é fundamental para a acidez desses materiais, pois quando a zeólita perde sua cristalinidade, podem ocorrer modificações nas ligações químicas que provocam

a redução da acidez dos materiais. Uma prova disso é que aluminossilicatos amorfos apresentam acidez inferior à de zeólitas. Nas zeólitas as ligações Al-O e Si-O são praticamente equivalentes (Figura 2A) em termos geométricos, devido a um ajuste global das ligações pelo cristal, o que resulta em uma interação entre Al-O mais efetiva, tornando a ligação O-H mais fraca resultando então, em um aumento da força ácida do próton. Por outro lado, no material amorfo não ocorre esse ajuste global das ligações e assim, a interação Al-O é mais fraca, tornando a ligação O-H mais forte, diminuindo então a força ácida do próton (Figura 2B).<sup>2</sup>

A importância da força ácida dos catalisadores heterogêneos pode ser constatada através de trabalhos da literatura que tratam da desaluminização de zeólitas a fim de se aumentar a estabilidade do sólido e se ajustar a acidez do material pela alteração da razão Si/Al.<sup>12</sup> Vale lembrar que mesmo a diminuição do número de sítios ácidos através da desaluminização, não representa uma redução da força ácida do material.



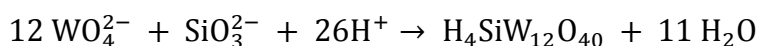
**Figura 2.** Modelo de ligação de Al-OH-Si em (A) materiais cristalinos e em (B) materiais amorfos. [Adaptado da referência 2]

Devido às propriedades ácidas das zeólitas, estas começaram a ser utilizadas na década de 1960 como catalisadores sólidos ácidos. Tais materiais apresentaram propriedades atrativas de estabilidade térmica e atividade catalítica. Possuem importância industrial por atuarem como catalisadores sólidos ácidos em diversas reações para refino de combustíveis, tais como, craqueamento, hidrocrackeamento e isomerização.<sup>12,13</sup>

Dentre as mais relevantes propriedades das zeólitas estão a elevada área específica e a acidez, as quais podem ser modificadas pela inserção de espécies visando a criação de novos sítios ácidos ou de oxidação-redução, passando então a atuar como catalisadores bifuncionais.<sup>14</sup> Nesta linha de raciocínio, materiais com baixa área específica e elevada atividade catalítica podem ser inseridos na superfície ou nos microporos das zeólitas. Quando o material suportado está bem disperso na estrutura das zeólitas, o novo material pode apresentar propriedade catalítica superior aos materiais de origem. Por isso, encontram-se na literatura alguns trabalhos que relatam a inserção de materiais como heteropoliácidos em zeólitas.<sup>15-17</sup>

## 1.2 HETEROPOLIÁCIDOS

Polioxometalatos (POMs) são aglomerados aniônicos formados por poliedros  $MO_x$ , nos quais os metais M, chamados de átomo adenda, se ligam compartilhando átomos de oxigênio. A partir da condensação desses poliedros, os ânions podem assumir diversas formas. Os aglomerados formados apenas por um metal e por átomos de oxigênio são chamados de isopoliânions e os aglomerados que contém, além do metal e de átomos de oxigênio, algum heteroátomo são chamados de heteropoliânions.<sup>18</sup> As fórmulas gerais dos polioxometalatos podem ser representadas por  $[M_qO_y]^{m-}$  ou  $[X_zM_qO_y]^{n-}$ , sendo  $z \leq q$ ,  $M = Mo, W, V, Nb, Ta$  e o valor de  $q$  é variável.<sup>19</sup> Polioxometalatos contendo prótons como cátion são chamados de heteropoliácidos (HPA). Para a obtenção de um POM, no qual o cátion de compensação é o  $H^+$ , faz-se necessário uma fonte de átomos adenda (W ou Mo) e uma fonte de um heteroátomo solubilizados em solução ácida. Um exemplo de reação para a formação do ácido 12-tungstossilícico encontra-se representado por:

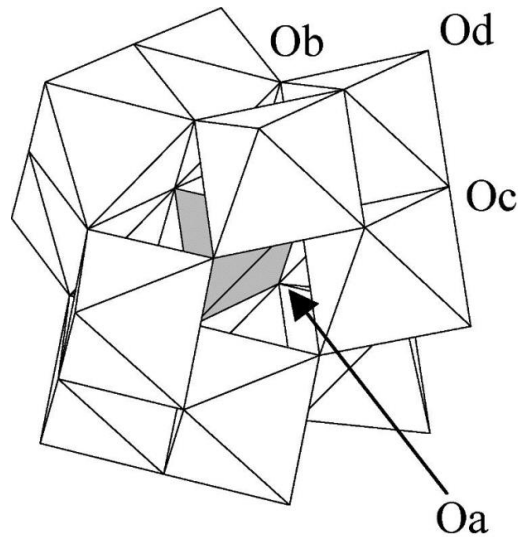


O primeiro polioxometalato que se tem conhecimento foi preparado por Berzelius em 1826.<sup>18</sup> O composto preparado a partir de molibdato de amônio e ácido fosfórico produziu um precipitado amarelo identificado como

12-molibdofosfato de amônio. Outros POMs foram sintetizados, mas a estrutura desses materiais foi determinada apenas um século após sua descoberta. Após alguns pesquisadores, tais como, Rosenheim, Miolati e Linus Pauling trabalharem tentando compreenderem a estrutura dos POMs, em 1933 Keggin conseguiu determinar a estrutura de um dos poliânions, conhecido hoje como estrutura de Keggin.<sup>18</sup>

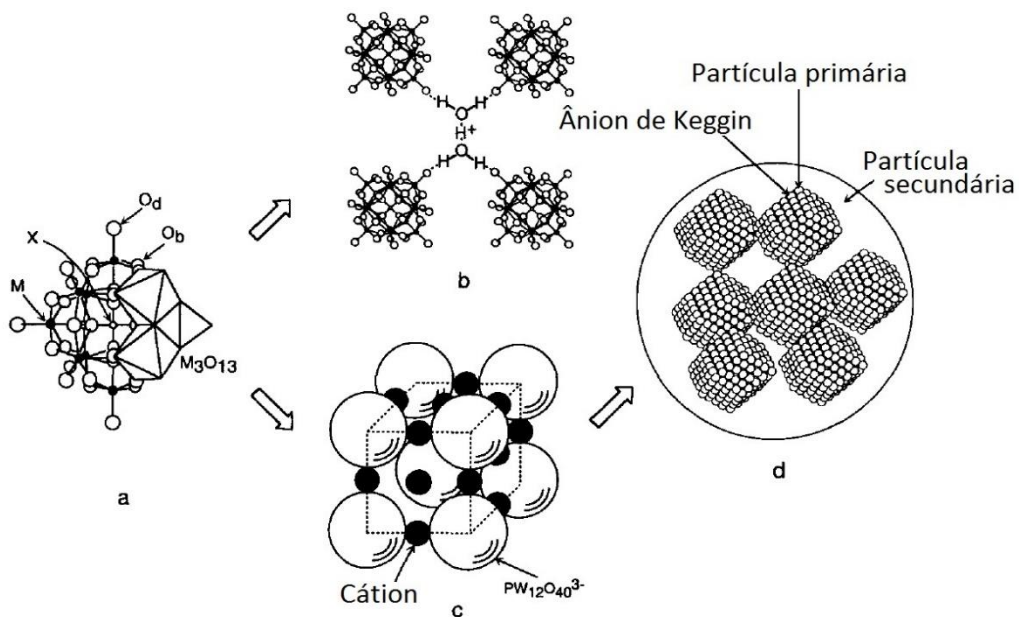
A partir de informações adquiridas por difração de raios X, Keggin mostrou que o  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  era formado por octaedros  $\text{WO}_6$  ligados entre si através de arestas e vértices, compartilhando-se átomos de oxigênio. O ânion de Keggin possui a fórmula  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{(x-8)}$ . Nesta fórmula, X representa o átomo central que pode ser  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{P}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ , etc. Como exemplos de HPAs com estrutura de Keggin tem-se o  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  e  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . O termo (x-8) representa a carga do ânion de Keggin e x é o número de oxidação do heteroátomo central. Cada átomo M se liga a seis átomos de oxigênio formando 12 octaedros  $\text{MO}_6$  que se agrupam entre si, compartilhando arestas e vértices, formando quatro tríades  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ . O átomo central X fica envolvido pelas tríades, possuindo geometria tetraédrica e compartilhando com cada tríade um átomo de oxigênio. O ânion de Keggin possui simetria global tetraédrica ( $T_d$ ).<sup>20,21</sup>

A estrutura possui 40 átomos de oxigênio que podem ser divididos em quatro tipos. O primeiro tipo são os que se ligam ao átomo central (indicado na Figura 3 como Oa). O segundo tipo são os que ligam uma unidade  $\text{MO}_6$  à outra pelas arestas, formando tríades  $\text{M}_3\text{O}_{12}$  (Oc). O terceiro tipo são os que ligam uma tríade à outra (Ob) através dos vértices. Por último, existem os átomos de oxigênio terminais (Od). A estrutura descrita acima é chamada de estrutura primária e é representada pela Figura 3.



**Figura 3.** Representação da estrutura de Keggin e indicação dos quatro tipos de oxigênios presentes na estrutura.<sup>22</sup>

A estrutura secundária é formada por algumas unidades da estrutura primária unidas por águas de cristalização e a estrutura terciária representa o aglomerado de várias estruturas secundárias, como ilustrado na Figura 4. Propriedades como estrutura porosa e distribuição de poros referem-se à estrutura terciária.



**Figura 4.** Estrutura primária (a) secundária (b e c) e terciária (d) dos HPAs.<sup>23</sup>

HPA com estrutura de Keggin são considerados superácidos e ambientalmente são mais aceitos do que ácidos minerais. Esses HPAs são ácidos de Brønsted extremamente fortes, possuem atividade catalítica em reações de catálise ácida e de oxidação-redução, sendo também utilizados em catálise bifuncional e em fotocatálise de oxidação de compostos orgânicos.<sup>19</sup>

Os HPA possuem alta solubilidade em solventes polares como água, baixa solubilidade em alcoóis de cadeias carbônicas grandes e cetonas e são praticamente insolúveis em solventes orgânicos. Sua principal desvantagem é a sua pequena área específica ( $< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).<sup>19,22,24</sup> Dessa maneira, quando em meio apolar, poucos sítios ácidos se tornam acessíveis. A estrutura secundária pode ser alterada variando o cátion, assim, uma alternativa para aumentar área específica é fazer substituições dos prótons por cátions volumosos, como  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ , e  $\text{NH}_4^+$  que apresentam as áreas de superfície da ordem de  $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .<sup>25</sup> Outro modo de alteração da área superficial específica ocorre por meio da impregnação dos HPA em diversos suportes.

### 1.3 HETEROPOLIÁCIDOS SUPORTADOS

Os heteropoliácidos sólidos possuem apenas sítios ácidos de Brønsted. Esses sítios geralmente são mais fortes que os sítios de sólidos ácidos convencionais como  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$  e zeólitas X e Y. Os principais heteropoliácidos são  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  listados em ordem decrescente de força ácida e estabilidades térmicas de 465, 445, 375, e 350 °C, respectivamente. Os sítios ácidos dos HPA apresentam força ácida suficiente para gerar carbocátions em olefinas e arenos adsorvidos, porém o grande inconveniente para esses materiais é a reduzida área específica ( $< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e baixa porosidade ( $< 0,1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). Assim, com o intuito de contornar o problema da baixa área específica e manter as propriedades ácidas dos HPA, eles são suportados em materiais que possuem elevada área superficial específica como SBA-15 (material mesoporoso de poros interligados),<sup>26,27</sup>



alumina,<sup>28</sup> MCM-41 (material mesoporoso com poros de longo alcance),<sup>29–32</sup> sílica amorfa<sup>33,34</sup> e zeólitas.<sup>15–17,35,36</sup>

Além de elevar a área específica, o ancoramento de HPA em diversos materiais viabiliza a aplicação em catálise heterogênea desses sólidos ácidos na presença de solventes polares.<sup>22</sup> As propriedades do material de HPA suportado vão depender de qual HPA está sendo utilizado e também das propriedades do suporte. O suporte pode ser amorfo ou cristalino, e de acordo com a reação a ser aplicada será necessário um material com tamanho de poro adequado.

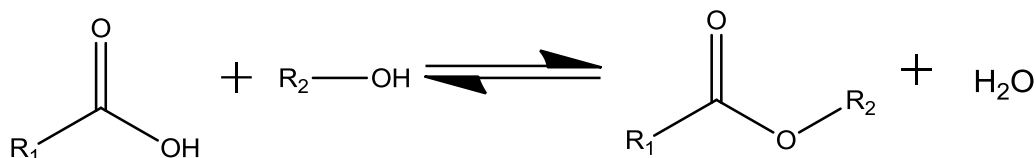
Aparentemente a incorporação de HPAs em zeólitas não é adequada devido às restrições de tamanho dos poros desse suporte. A zeólita Y é uma das zeólitas com maior diâmetro de poro e possui supercavidades que chegam a 12 Å, sendo a entrada do poro de aproximadamente 7 Å. O ânion de Keggin possui diâmetro de aproximadamente 12 Å e por isso não é possível incorporá-los dentro dos poros da zeólita por impregnação simples. Uma alternativa encontrada ocorre através da síntese do HPA em solução contendo uma zeólita. Este método é conhecido como “*ship-in-a-bottle*” (tradução livre, barco dentro da garrafa) e tem sido usado por alguns pesquisadores para incorporar HPA nas supercavidades da zeólita Y.<sup>35,37,38</sup> No entanto, essa incorporação pode bloquear os poros da zeólita impedindo a difusão de reagentes e produtos pelos poros do material. Portanto, a impregnação simples continua sendo uma boa alternativa para incorporação de HPA em zeólitas. Diante do exposto, espera-se que o material permaneça com sítios ativos dentro dos poros e novos sítios catalíticos, oriundos do HPA possam ser formulados na área externa das zeólitas.

Esses materiais despertaram a atenção de vários pesquisadores que aplicaram uma variedade de zeólitas em reação de esterificação e em reações multicomponentes (ZSM-5,<sup>39</sup> zeólita  $\beta$ ,<sup>40</sup> e zeólita Y.<sup>41–43</sup>).

#### 1.4 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

A reação entre um ácido carboxílico e um álcool é chamada de esterificação (Esquema 2). Um dos problemas da reação de esterificação é o fato de ser uma reação reversível, e em muitos casos se faz necessário a

utilização de um reagente em excesso. Tal reação em temperatura ambiente ocorre muito lentamente e é realizada geralmente em elevadas temperaturas sob catálise ácida ou básica.<sup>44</sup>



**Esquema 2.** Modelo da reação de esterificação.

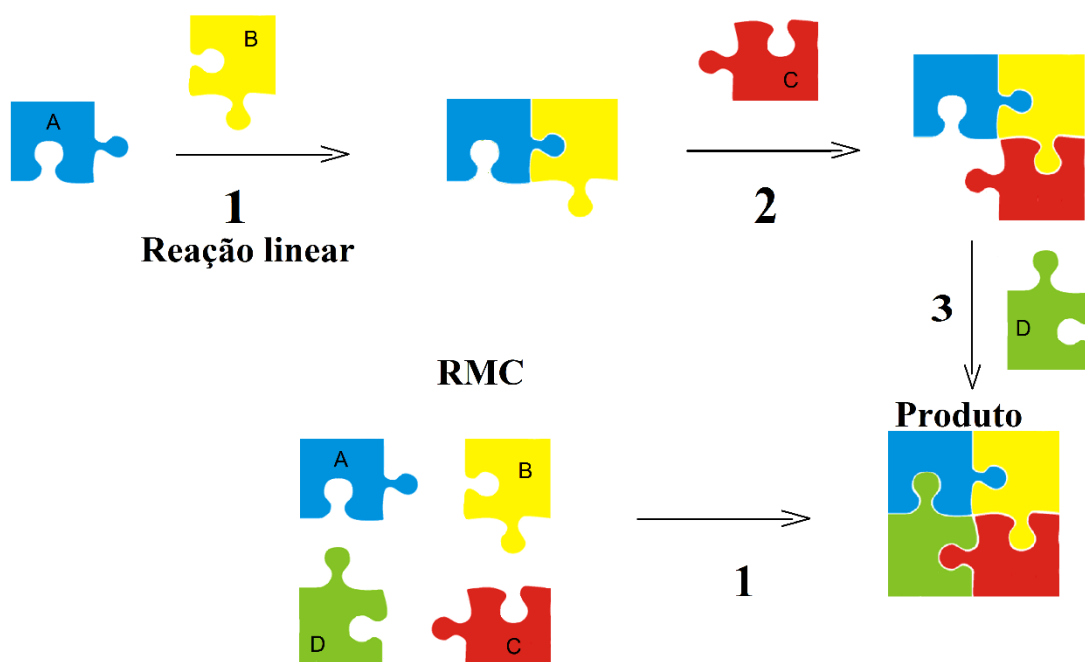
A catálise ácida é um dos métodos mais populares para a esterificação e tradicionalmente ocorre na presença de ácidos minerais tais como HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHSO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HBF<sub>4</sub>, etc. Uma vez que o uso de ácido mineral líquido como catalisador requer um passo de neutralização adicional, isto contribui para a degradação e compromete a utilização do catalisador, bem como leva à formação de resíduos químicos.<sup>45,46</sup> Com o advento da química verde e na busca por processos mais amigáveis ao ambiente, diversos sólidos ácidos são aplicados na reação de esterificação. A grande vantagem desses ácidos é o fato de poderem ser removidos do meio reacional por filtração e assim aplicados à produção em larga escala.

Ésteres possuem uma ampla utilização, sendo os de cadeia pequena são utilizados como aromatizantes. O n-acetato de butila, especificamente, é um éster importante na indústria, pois é usado como solvente para resinas, polímeros, óleos e nitrato de celulose. Além disso, é usado como sabor sintético de frutas em alimentos, pois é encontrado em muitos tipos de frutas.<sup>47,48</sup>

## 1.5 REAÇÕES MULTICOMPONENTES

Reações multicomponentes (RMCs) são transformações químicas que utilizam mais de dois reagentes cujos átomos são incorporados ao produto final em uma única operação.<sup>49–51</sup> Essas reações são de grande interesse devido à importância dos produtos formados, eficiência sintética e por atenderem às exigências da química verde. A respeito da química verde, as RMCs possuem, geralmente, elevada economia atômica, pois no produto reacional encontra-se a maior parte dos átomos de partida.

Os componentes da RMC são adicionados simultaneamente em uma única etapa, apresentando características superiores às reações lineares. A alusão desses dois tipos de reações é comumente feita como no Esquema 3. As reações lineares, nas quais os reagentes são adicionados separadamente, necessitam de várias etapas de purificação, apresentando elevado uso de solventes, gasto de energia, tempo de preparo e custo do produto final.

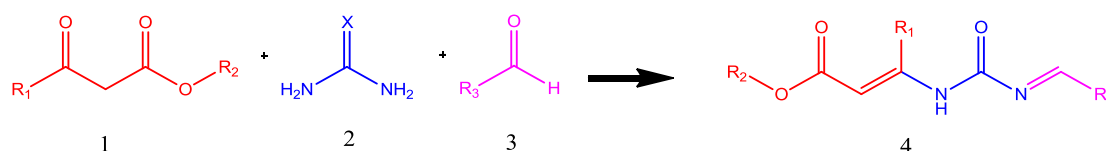


**Esquema 3.** Representação de uma sequência reacional linear e de uma reação multicomponente.[Adaptado da referência 52]

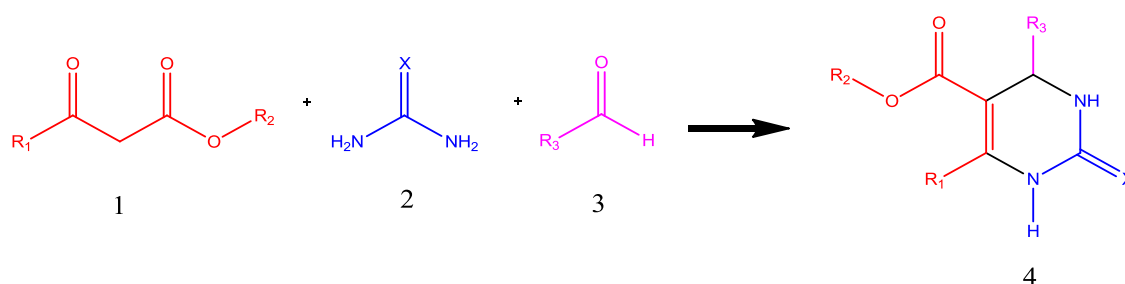
A primeira RMC foi reportada por Strecker, em 1850, tendo como reagentes de partida um composto carbonílico, amônia e cianeto de hidrogênio para formação de  $\alpha$ -aminocianetos. Existem várias RMC, onde as de maior destaque são as reações de Mannich, Hantzsch, Passerini, Ugi e Biginelli. No presente trabalho, apenas a reação de Biginelli será discutida, devido a importância de alguns produtos dessa reação em relação a atividade biológica.

## 1.6 REAÇÃO DE BIGINELLI

Em 1891, Pietro Biginelli anunciou o produto da RMC como mostrado no Esquema 4 porém dois anos mais tarde publicou o trabalho completo sobre tal reação. A reação refere-se a combinação de 3 componentes (um aldeído, ureia e um composto 1,3-dicarbonílico) por meio de uma ciclo-condensação buscando-se obter dihidropirimidinonas (DHPM). No Esquema 5 é mostrada a representação da reação modelo de Biginelli com a estrutura revisitada do produto da reação.



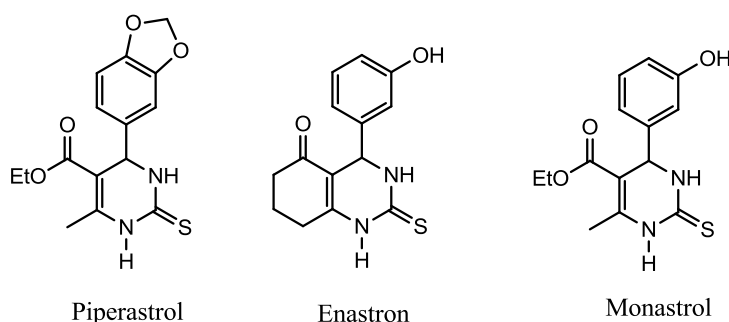
**Esquema 4.** Estrutura do produto proposto por Pietro Biginelli em 1891.



**Esquema 5.** Representação da reação modelo de Biginelli, com estrutura do produto revisitada (1893).

Em experimento realizado sob refluxo e na presença HCl como catalisador e etanol como solvente, Biginelli obteve rendimentos baixos, variando de 20 a 50%, e em condições reacionais de elevada temperatura e tempo reacional.<sup>52</sup> Esta reação tornou-se alvo de pesquisas quase um século depois, após a descoberta da atividade biológica das DHPMs. Atualmente a reação de Biginelli é uma das RMCs mais importantes por oferecer uma eficiente rota para produção das DHPMs.<sup>53</sup>

As DHPMs e seus derivados têm apresentado crescente atenção devido às propriedades farmacológicas e biológicas. Atividade antiviral, antitumoral, anti-hipertensivos e atuação como modulador do canal de cálcio são exemplos de como as DHPMs podem ser utilizadas.<sup>41,43,51,53</sup> Piperastrol, enastron e monastrol (Figura 5) são DHPMs com atividade biológica bem conhecida.<sup>54,55</sup> Outras inúmeras moléculas podem ser produzidas utilizando a rota reacional apresentada no Esquema 5, fazendo-se modificações nas cadeias dos reagentes.



**Figura 5.** Exemplos de DHPMs que possuem atividade biológica. [Modificado da referência 50]

Encontram-se na literatura trabalhos que buscam novos protocolos para a reação de Biginelli, fazendo alterações de solventes, catalisadores, temperatura e tempo reacional.<sup>53,54,56,57</sup> Esses trabalhos relatam que metodologias sem catalisador necessitam de elevado tempo reacional e temperaturas elevadas. Neto *et al.*<sup>52,58</sup> em um amplo estudo mostraram a importância tanto do solvente, solventes orgânicos e líquidos iônicos, como de catalisadores ácidos para obtenção de bons rendimentos em temperaturas brandas e curto período reacional.

A catálise heterogênea apresenta vantagens na purificação do produto reacional, pois para remoção do sólido é necessária apenas a filtração do catalisador. No presente trabalho foram realizados testes com e sem solventes e as condições reacionais foram variadas para encontrar o melhor protocolo reacional.

## 1.7 OBJETIVOS

### Objetivos Gerais

O objetivo do presente trabalho reside no preparo de catalisadores sólidos baseados em heteropoliácidos suportados em zeólita Y. Os catalisadores foram caracterizados química e morfologicamente por diversas técnicas e aplicados em reação de esterificação e síntese de DHPMs (via reação de Biginelli). Desta forma, foi realizado um estudo sistemático em busca de um catalisador que apresentasse as melhores propriedades para sua aplicação reacional. Os princípios da química verde foram aplicados na busca das melhores condições reacionais. As reações de esterificação foram realizadas sem a presença de solventes, apenas com a presença dos reagentes. As reações para produção de DHPMs foram testadas em diversos solventes, incluindo água, solventes orgânicos e líquidos iônicos. Finalmente, teve-se por objetivo estudar a influência de cada catalisador e encontrar as melhores condições reacionais.

### Objetivos Específicos

Para se alcançar os objetivos específicos, buscou-se:

1. Sintetizar os catalisadores baseados em HPW e HSiW suportados em zeólita Y, em diferentes proporções de HPA suportado por impregnação aquosa e incipiente.
2. Caracterizar os catalisadores em termos estruturais e morfológicos por EDX/FRX, DRX, FT-IR, MEV,  $^{29}\text{Si}$  RAM-RMN,  $^{31}\text{P}$  RAM-RMN,  $^{27}\text{Al}$  RAM-RMN, fisissorção (ou adsorção física) de  $\text{N}_2$  para quantificação da área específica pelo método BET e MP, volume de poros pelo método BJH.
3. Estudar a acidez dos materiais pela técnica de adsorção gasosa de molécula prova (piridina) e posteriormente quantificação por análises termogravimétricas (TG/DTG). Quantificação e caracterização dos sítios ácidos por Calorimetria em fase líquida usando piridina.

4. Aplicar os catalisadores em reação de esterificação, para produção de acetato de butila, e em reação de Biginelli para produção de DHPM.
5. Aprimorar as condições reacionais para os melhores catalisadores;
6. Realizar testes de reciclo com o melhor catalisador e nas melhores condições encontradas;
7. Estudar a influência da morfologia dos catalisadores no rendimento das reações.

## **2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

---



## 2.1 MATERIAIS

### *Para preparo e caracterização dos catalisadores*

- Acetato de etila ( $C_4H_8O_2$ , 99,5%, Vetec);
- Ácido 12-tungstofosfórico hidratado,  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ , >99,9 %, Aldrich;
- Ácido 12-tungstossilícico hidratado,  $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ , >99,9 %, Aldrich;
- Ácido Bórico  $H_3BO_3$ , 99,5%, ECIBRA;
- Ácido clorídrico, HCl, 37%, Vetec;
- Água tratada por osmose reversa, Sistema Osmose Reversa Quimis;
- Brometo de potássio, KBr, P.A. 99%, Vetec;
- Trióxido de tungstênio (VI),  $\geq 99\%$ , Aldrich;
- Piridina,  $C_5H_5N$ , pureza  $\geq 99\%$ , Aldrich;
- Zeólita Y (CBV 300), na forma amoniacal ( $NH_4$ -Y), obtida da Zeolyst International com as seguintes características:
  - razão molar  $SiO_2/Al_2O_3 = 5,1$ ;
  - porcentagem de  $Na_2O = 2,8\%$  em massa;
  - área específica =  $925 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ;
  - parâmetro de cela unitária =  $24,68 \text{ \AA}$ ;

### *Para aplicação na reação de esterificação*

- n-butanol,  $C_4H_{10}O$ , 99,4% Vetec
- Ácido acético,  $C_2H_4O_2$ , 99,7%, Vetec

### *Para aplicação na reação de Biginelli*

- Acetonitrila  $CH_3CN$ , 99,5%, Vetec;
- Bis-trifluorometano sulfonilimidato de 1-N-butil-3-N-metil-imidazólio (BMI.NTf<sub>2</sub>). Sintetizado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Química Medicinal e Tecnológica;
- Cicloexano,  $C_6H_{12}$ ,  $\geq 99\%$ , Vetec;
- Etanol,  $CH_3CH_2OH$ , 99,8%, Vetec, seco em peneira molecular 3A Aldrich por 24 h;

- Hexafluorofosfato de 1-N-butil-3-N-metil-imidazólio (BMI.PF<sub>6</sub>). Sintetizado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Química Medicinal e Tecnológica;
- Iso-propanol C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O, 99,5%, Vetec;
- Metanol CH<sub>4</sub>O, 99,8%, Vetec;
- Polietilenoglicol 400, H(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH, Aldrich;
- Tetrafluoroborato de 1-N-butil-3-N-metilimidazólio (BMI.BF<sub>4</sub>). Sintetizado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Química Medicinal e Tecnológica;
- Tetraidrofurano (THF), C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, >99,5%, Sigma-Aldrich;
- Tolueno C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, 99+%, Aldrich;
- Ureia, CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O, Vetec;

## 2.2 PREPARO DOS CATALISADORES

A zeólita Y amoniaca (CBV 300, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> razão molar = 5,1) foi previamente calcinada a 550 °C / 8 h para obtenção da zeólita na forma protônica (HY). Dois métodos de impregnação foram usados: aquoso (AQ) e incipiente (IN). Para o método aquoso, 1 g de HY foi adicionada em um balão de fundo redondo e misturada a 10 mL de uma solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> contendo a quantidade desejada de HPW ou HSiW. A suspensão foi mantida sob agitação magnética em banho a 150 °C até a completa evaporação do solvente. Materiais com os teores de 15, 30 e 45% (m/m) de HPW ou HSiW suportados foram preparados e tratados em forno mufla a 300 °C / 4 h, sendo nomeados de X%HPA/Y-AQ. Para o método incipiente, 0,32 mL da solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl foram utilizados para dissolver a quantidade desejada de HPW ou HSiW. Essa solução foi adicionada à HY sob agitação. Cada sólido foi seco sob vácuo em um rotaevaporador (Buchi RE120) a 80 °C por 4 h. Materiais com três diferentes quantidades de HPA (mesmas concentrações do preparo pelo método aquoso) foram preparados e tratados em um forno mufla a 300 °C por 4 h. As amostras foram nomeadas como X%HPA/Y-MI. Onde X% indica a quantidade de HPA suportado, HPA sendo HPW ou HSiW e MI, que indica o método de

impregnação, sendo IN ou AQ. Os valores de X% foram obtidos por análise elementar de FRX/EDX.

### **2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES E TESTES CATALÍTICOS**

#### **2.3.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (FRX/EDX)**

O espectrômetro de FRX/EDX da Shimadzu, modelo EDX-720, cuja faixa de análise reside entre o sódio ( $_{11}\text{Na}$ ) e o urânio ( $_{92}\text{U}$ ), usa átomos de ródio (Rh) como alvo dos raios X. Foram feitas análises do tipo quantitativo, na qual se faz necessário a realização de uma curva analítica, utilizando-se as linhas de energia ( $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $L_{\alpha}$  e  $L_{\beta}$ ). Esta é feita pela diluição do metal a ser analisado em diferentes proporções. A obtenção da curva foi feita pela diluição de um padrão de W de forma que a concentração teórica desse elemento nas amostras estivesse contida na curva. O padrão utilizado para W foi o óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) e as diluições foram feitas com ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).

#### **2.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)**

Para obtenção dos difratogramas foi utilizado um difratômetro Bruker modelo D8 Focus com radiação Cu- $K_{\alpha}$  de 1,5418 Å (40 kV e 30 mA). O ângulo de varredura variou de 1,5 a 50°, com uma velocidade de 1° min<sup>-1</sup> e incremento de 0,05° para todas as amostras analisadas.

Foi realizado o cálculo de cristalinidade para todos os materiais zeolíticos. O método utilizado encontra-se descrito na literatura,<sup>1</sup> sendo representado pela Equação 1, onde  $\sum I_a$  é o somatório das intensidades dos principais sinais da amostra e  $\sum I_r$  é o somatório das intensidades dos principais sinais da referência. Os picos que foram considerados para o cálculo da cristalinidade foram os indicados por Giannetto<sup>1</sup> para zeólita Y e os difratogramas foram inicialmente normalizados em relação ao pico em  $2\theta = 44,7^\circ$  do Al do porta amostra (usado

como referência), sendo que a soma das intensidades foi normalizada para 1 g de amostra.

$$\%C = \frac{\sum Ia}{\sum Ir} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Para calcular o tamanho do retículo cristalino foi utilizado a Equação 2, conhecida como Equação de Scherrer.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Equação 2}$$

Onde,  $D$  corresponde ao diâmetro médio das partículas,  $K$  a constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,9),  $\lambda$  ao comprimento de onda da radiação eletromagnética,  $\theta$  o ângulo de difração e  $\beta(2\theta)$  - largura a meia altura do pico de difração.

### **2.3.3 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)**

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro FT-IR Thermo Nicolet 6700. As amostras foram diluídas em KBr na proporção em massa de 1:100 (amostra/KBr) objetivando-se verificar a presença das bandas estruturais da zeólita Y e a região de impressão digital do HPW e do HSiW. Para a identificação da interação da piridina com os catalisadores foi utilizada a proporção de 10:100 (amostra/KBr), devido à menor intensidade dessas bandas. Todas as aquisições foram realizadas à temperatura ambiente, com 128 aquisições e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

### 2.3.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO COM ROTAÇÃO NO ÂNGULO MÁGICO (RAM-RMN)

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) foi utilizada para caracterização dos materiais sintetizados. As aquisições foram realizadas com rotação no ângulo mágico (RAM-RMN) e foram analisados os ambientes químicos dos átomos de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  e  $^{31}\text{P}$  separadamente. Os espectros foram obtidos em um equipamento Bruker Avance III HD Ascend de 14,1 T, relativo a 600 MHz para o núcleo de  $^1\text{H}$ . Utilizou-se uma sonda para sólidos CP/MAS de 4 mm, empacotando-se as amostras em um rotor de zircônia com as seguintes condições específicas para cada núcleo:

- RAM-RMN de  $^{27}\text{Al}$  (156,4 MHz) a uma velocidade de 10 KHz, duração do pulso de 0,40  $\mu\text{s}$  com intervalo entre pulsos de 1 s, fazendo 256 aquisições para cada espectro. A referência utilizada foi o tricloreto de hexa(aqua)alumínio(III),  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .
- RAM-RMN de  $^{29}\text{Si}$  (119,3 MHz) a uma velocidade de 10 KHz, duração do pulso de 4,25  $\mu\text{s}$  com intervalo entre pulsos de 20 s e mínimo de 1024 e até 2048 aquisições. A referência utilizada foi o  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  (TMS).
- RAM-RMN de  $^{31}\text{P}$  (243,1 MHz) a uma velocidade de 10 KHz, duração do pulso de 4,75  $\mu\text{s}$  com intervalo entre pulsos de 10 s e 64 aquisições. A referência utilizada foi o  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

A razão Si/Al da rede da zeólita pode ser calculada a partir da intensidade dos picos dos ambientes químicos  $\text{Q}^4$ ,  $\text{Q}^3$ ,  $\text{Q}^2$  e  $\text{Q}^1$ , segundo a equação abaixo:

$$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{rede}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 \left(\frac{n}{4} I_{\text{Si}(n\text{Al})}\right)} \quad \text{Equação 3}$$

Na qual  $I_{\text{Si}(n\text{Al})}$  corresponde a intensidade do pico relacionado ao ambiente de Si ligado a  $n$  átomos de Al. Como a intensidade do pico é proporcional ao número de átomos de Si em cada ambiente químico, o número total de Si é proporcional

a soma de todos ambientes químicos (numerador). Segundo a regra de Loewinstein, não existe grupos Al-O-Al, por isso cada alumínio está rodeado por quatro átomos de Si. Então cada grupo Si(nAl) corresponde a  $\frac{1}{4}$  de átomos de alumínio (denominador).<sup>2</sup>

### 2.3.5 ANÁLISE TEXTURAL

Os parâmetros texturais como área específica, diâmetro médio de poro e volume de poro foram obtidos através de experimentos de fisissorção de N<sub>2</sub> gasoso à -196,14 °C, em um equipamento ASAP 2020C (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) fabricado pela Micromeritics. Antes de serem analisadas, as amostras (aproximadamente 0,4 g de catalisador) foram secas por 12 h a 200 °C sob vácuo. O cálculo da área específica (composição da área de microporos com a área externa) foi realizado a partir da isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> utilizando-se o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) na faixa de pressão relativa de P/P<sub>0</sub> de 0,01 a 0,20. Usando-se a isoterma de dessorção de N<sub>2</sub> e aplicando o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) determinou-se a área de mesoporos. A área externa e o volume de microporos foram obtidos pelo método t-Plot e a área total é dada pela soma das áreas de mesoporos, microporos e área externa.

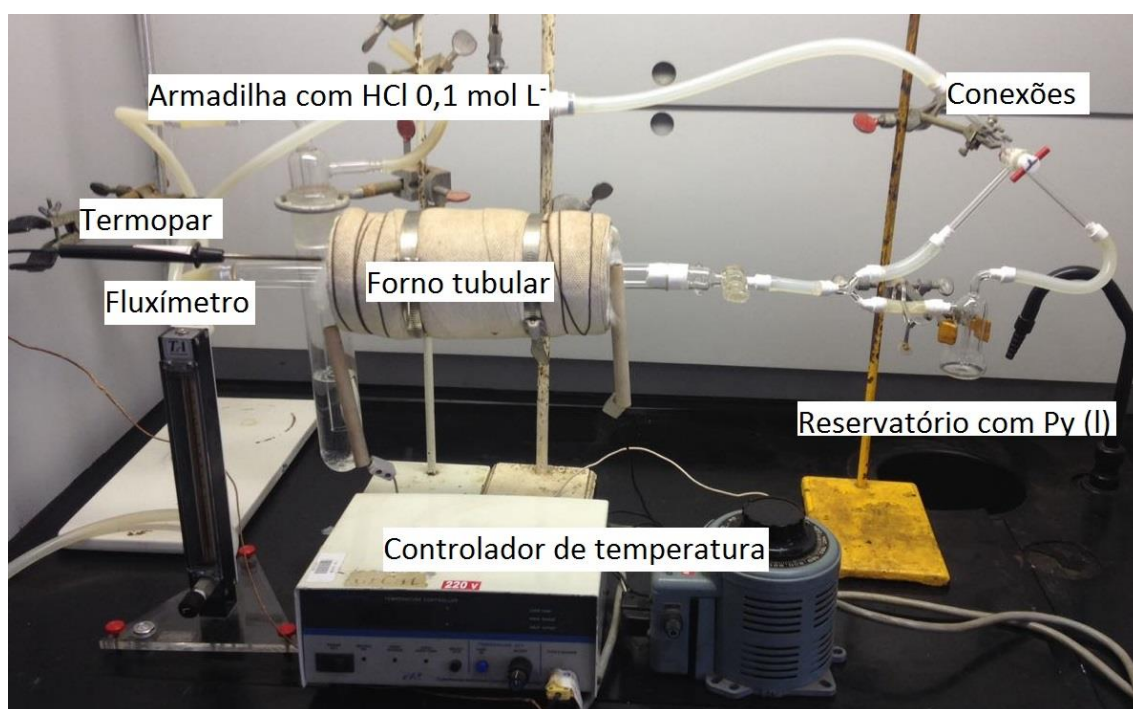
#### *Cálculo de Cristalinidade pelo Volume Adsorvido de N<sub>2</sub>*

A cristalinidade da zeólita pode ser obtida por meio de análise textural pela razão entre o volume de N<sub>2</sub> adsorvido pela amostra (em valores de p/p<sub>0</sub> baixos) e o volume de N<sub>2</sub> adsorvido por uma amostra padrão (Equação 4). A amostra padrão deve ser preferencialmente sem impurezas cristalinas e que tenha uma capacidade de adsorção de gás próxima ao valor teórico determinado a partir da sua estrutura cristalina.<sup>1</sup> O padrão utilizado foi a zeólita Y calcinada (HY).

$$\%C_{ADS} = \frac{\text{Volume}_{N_2 \text{ adsorvido pela amostra}}}{\text{Volume}_{N_2 \text{ adsorvido pela amostra padrão}}} \quad \text{Equação 4}$$

### 2.3.6 CARACTERIZAÇÃO ÁCIDA DOS MATERIAIS POR ADSORÇÃO GASOSA DE PIRIDINA

O experimento de adsorção gasosa de piridina foi realizado para quantificação dos sítios ácidos dos materiais sintetizados e também para o HPW e HSiW comercial. Os materiais foram colocados em recipientes de alumina, com capacidade de aproximadamente 20 mg. Cada recipiente contendo uma amostra foi colocado em um barco de porcelana, o qual foi inserido em um forno tubular. A representação do sistema pode ser visualizada no Esquema 6.



**Esquema 6.** Representação do sistema simultâneo de adsorção de piridina.

Com as amostras dentro do forno tubular, o fluxo de gás  $N_2$  ( $100 \text{ ml min}^{-1}$ ) foi ligado, a temperatura elevada até  $300^\circ\text{C}$  e mantida por 1 h para remoção de água adsorvida pelos materiais. Posteriormente, a temperatura do forno foi reduzida para  $150^\circ\text{C}$  e o fluxo de  $N_2$  passou por um recipiente contendo piridina líquida. Após 1,5 h, o fluxo que passava pela piridina foi interrompido e apenas um fluxo de  $N_2$  foi passado pela amostra. Esta última etapa foi mantida por 1 h a

150° C para a remoção de qualquer piridina adsorvida fisicamente na superfície dos materiais.

### 2.3.7 TERMOGRAVIMETRIA (TG/DTG) PARA QUANTIFICAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS APÓS ADSORÇÃO GASOSA DE PIRIDINA

A análise termogravimétrica (TG) foi utilizada para obter dados de experimentos de dessorção térmica programada (TPD) em um equipamento modelo SDT 2960 da TA Instruments (analisador simultâneo TG-DSC). Foi utilizada uma rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, da temperatura ambiente até 1000 °C, utilizando-se um cadinho de platina com cerca de 15 mg de amostra e α-alumina como referência. A análise foi realizada em atmosfera de N<sub>2</sub>, com fluxo de 100 mL min<sup>-1</sup>.

Este método foi utilizado para quantificação de piridina adsorvida nos sítios ácidos dos materiais, pelo experimento de adsorção gasosa. O cálculo de quantificação baseia-se na comparação de perda de massa das amostras após a adsorção de Py com a perda de massa de amostras que não passaram pelo experimento de adsorção gasosa de Py. Foi utilizada a Equação 5 para obtenção do número de mmol de Py por grama de material.

$$n_{Py}(\text{mmol } g^{-1}) = \frac{\overbrace{(m_{1000}/m_{total} - m_{300})}^{\text{Amostra com Py}} - \overbrace{(m_{1000}/m_{total} - m_{300})}^{\text{Amostra sem Py}}}{MM_{Py}} \times 1000 \quad \text{Equação 5}$$

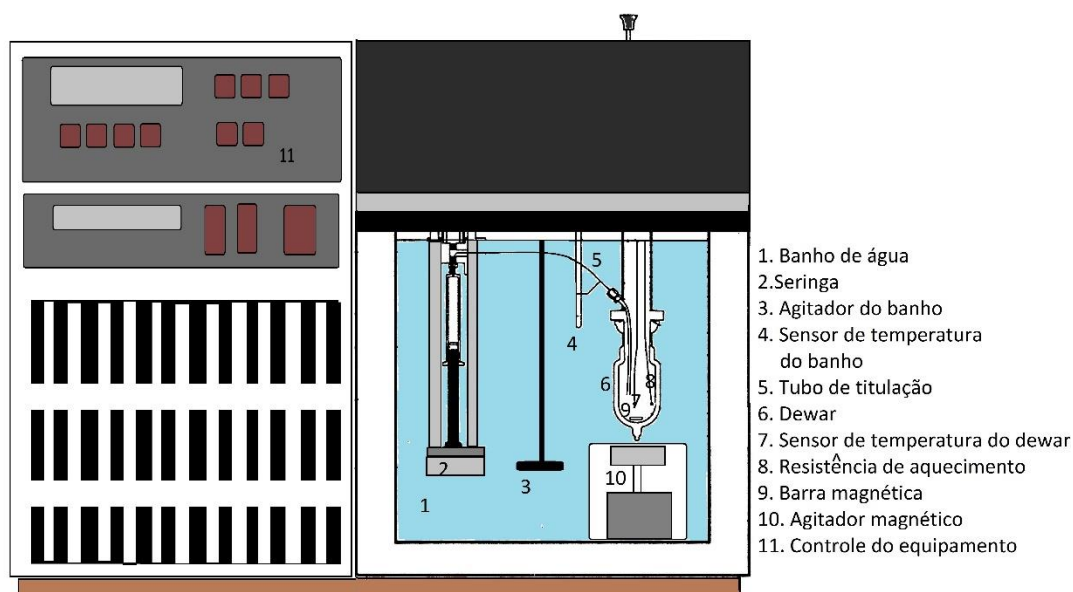
Onde;

- $m_{1000}$  é a perda de massa observada no intervalo de 300 °C a 1000 °C;
- $m_{total}$  é a massa total de amostra no início da análise;
- $m_{300}$  é a perda de massa ocorrida até 300 °C.



### 2.3.8 CALORIMETRIA

Os experimentos de titulação calorimétrica foram realizados em um Calorímetro Isoperibólico, Modelo 4300, da Calorimetry Sciences Corporation, representado no Esquema 7. Todas as titulações foram feitas com o banho do calorímetro estabilizado em 28 °C. Foi utilizada uma seringa Hamilton contendo 5 mL de solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de piridina em cicloexano, fixada na montagem da bureta conectando-a no tubo de titulação. Em uma câmara de atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, 0,50 g da amostra e 25 mL de cicloexano anidro foram adicionados a um Dewar. O Dewar foi fixado ao calorímetro com uma braçadeira Thomas. Entre o Dewar e o calorímetro foi colocado um anel de borracha para evitar a entrada de água do banho no Dewar, e então, o sistema foi imerso no banho. Após a estabilização do banho, a temperatura dentro do Dewar foi elevada a 28°C e estabilizada. Antes de iniciar a titulação é feita uma calibração do equipamento. Logo depois, pequenas adições entre 0,05 e 0,35 mL foram feitas em intervalos de 3 min e o aumento de temperatura registrado. Após a titulação, foi feita uma segunda calibração do sistema, as calibrações consistem em fornecer uma quantidade de calor conhecida, dentro do Dewar, e desse modo, medir o aumento de temperatura para obter a energia equivalente do sistema em cal °C<sup>-1</sup> e, conseqüentemente, o valor em calorias de todos os pontos da titulação.



**Esquema 7.** Calorímetro isoperibólico.

## 2.4 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

A reação foi realizada em microrreatores de 5 mL utilizando catalisador a 10% (m/m) em relação ao ácido acético (reagente limitante). Os catalisadores foram tratados a 300 °C antes da reação. Foi utilizada uma câmara de atmosfera de N<sub>2</sub> para carregar os reagentes (n-butanol e ácido acético) e os catalisadores no micro reator. A proporção molar de ácido acético para n-butanol foi de 1:2. O microrreator foi tapado e imerso em óleo de silicone, e a mistura foi mantida sob agitação magnética (400 rpm) a 100 °C durante 1 h. Para a separação da fase líquida e do catalisador, utilizou-se uma centrífuga e analisou-se a fase líquida por cromatografia gasosa (GC-17A Shimadzu com um detector FID). A coluna utilizada foi uma Perkin Elmer Elite-WAX, com L = 30 m, ID = 0,32 mm e DF = 0,5 µm. A selectividade foi 100% para o acetato de butilo em todos os casos. O rendimento foi obtido pela integração da área do pico do acetato de butila e comparando com a integração da área do pico do n-butanol. O estudo de reutilização foi realizado em condições experimentais semelhantes, mas utilizando um balão de vidro de fundo redondo de 50 mL a 100 °C sob condições de refluxo. Recuperou-se o catalisador em um rotavapor e o sólido foi seco a cerca de 120 °C, e o catalisador reutilizado por até três vezes.

## 2.5 REAÇÃO MULTICOMPONENTE DE BIGINELLI

Os reagentes utilizados foram benzaldeído, acetoacetato de etila e ureia. Os dois primeiros foram purificados por destilação e nenhum tratamento foi feito para ureia comercial. Todos os catalisadores foram ativados por tratamento térmico a 300 °C por 1 h antes de serem utilizados na reação.

O experimento padrão foi realizado em tubo Schlenk, no qual foi pesado 30 mg de catalisador e em seguida 1 mmol de cada reagente foi adicionado. Após a adição dos reagentes e do catalisador, o tubo foi selado. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 1 h a temperatura de 85 °C. O experimento padrão ocorreu sem a presença de solvente.

Variações de temperatura, quantidade de catalisador, solvente utilizado na reação, tempo reacional foram realizadas para encontrar a melhor condição reacional para o sistema estudado.

Os solventes utilizados na reação foram os listados abaixo

- H<sub>2</sub>O
- Metanol
- Etanol
- Acetonitrila
- Polietilenoglicol (400)
- Tetrafluoroborato de 1-*N*-butil-3-*N*-metilimidazólio (BMI.BF<sub>4</sub>)
- Hexafluorofosfato de 1-*N*-butil-3-*N*-metil-imidazólio (BMI.PF<sub>6</sub>)
- Bis-trifluorometano sulfonilimidato de 1-*N*-butil-3-*N*-metil-imidazólio (BMI.NTf<sub>2</sub>)
- Acetato de etila
- Tolueno
- Tetraidrofurano (THF)
- Isopropanol

A caracterização do produto foi realizada por <sup>1</sup>H RMN.

### **3. *RESULTADOS E DISCUSSÕES***

---

## CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Nesta seção, serão discutidos aspectos morfológicos da matriz zeolítica, dos heteropoliácidos (HPW e HSiW) e dos catalisadores preparados pelo método de impregnação aquosa e incipiente. Para isso, as técnicas de fluorescência de raios X, difração de raios X, espectrometria no infravermelho, RAM-RMN de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  e  $^{31}\text{P}$ , parâmetros texturais obtidos por adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  e calorimetria foram utilizadas.

### 3.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (FRX/EDX)

A técnica de FRX/EDX foi utilizada para realizar análise elementar e quantificar o HPA suportado na zeólita Y (Tabela 1). Os valores obtidos por EDX variaram do valor esperado devido aos diferentes graus de hidratação da zeólita Y pura após a calcinação. Tanto a zeólita Y quanto os HPA são materiais higroscópicos e podem apresentar uma quantidade variável de água adsorvida. Como as amostras suportadas foram preparadas em dias distintos após a calcinação da zeólita Y, os valores obtidos pela análise elementar apresentaram-se distintos dos nominais.

**Tabela 1.** Valores de HPA suportado na zeólita Y. O valor nominal corresponde à quantidade que foi pesada e o valor atual corresponde ao resultado obtido por EDX.

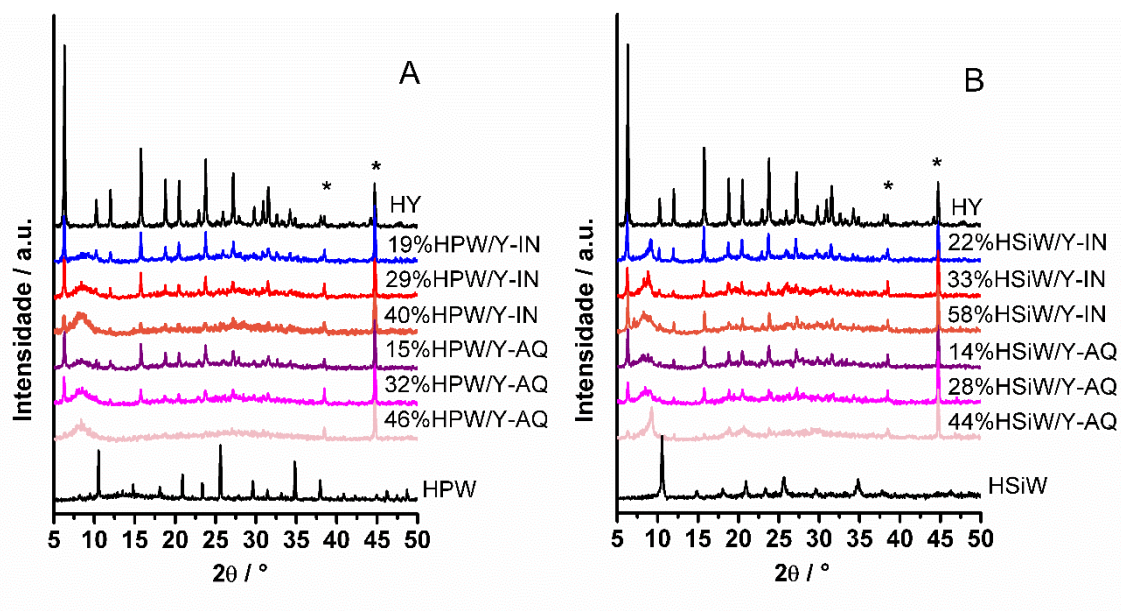
Catalisador	HPA suportado (% m/m)		
	Nominal	Atual (EDX)	
		IN	AQ
HPW/Y	15	19	15
	30	29	32
	45	40	46
HSiW/Y	15	22	14
	30	33	28
	45	58	44

Os materiais preparados por impregnação de HPW ou HSiW foram nomeados da seguinte maneira: X%HPA/Y-MI, onde X% são os valores do HPA suportado, HPA referindo-se ao HPW ou ao HSiW, e o método de impregnação (MI) sendo aquoso (AQ) ou incipiente (IN).

### 3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X foi utilizada para determinar a manutenção da estrutura da zeólita analisando a variação das intensidades de reflexão e possível aparecimento da fase cristalina do HPA. Na Figura 6A é apresentado os padrões de DRX das amostras com HPW, e na Figura 6B as amostras com HSiW. Observou-se que ao aumentar a quantidade de HPA suportado, houve uma diminuição gradual na intensidade dos picos da zeólita, independentemente do método de preparação. É conhecido na literatura que o tratamento hidrotérmico de zeólitas e a exposição a soluções aquosas ácidas pode provocar a remoção de Al da estrutura e que dependendo da estrutura e da razão Si/Al da amostra, isso pode até mesmo causar um colapso do cristal. A saída de Al tetraédrico da rede gera espécies EFAL (sigla derivada do inglês, *extra framework aluminium*),<sup>59</sup> e quanto maior a acidez do meio em que a zeólita é exposta, maior será o dano estrutural. Efetivamente, a diminuição da intensidade no DRX pode ser devido à perda na cristalinidade dos materiais. A cristalinidade relativa pode ser calculada por meio dos dados obtidos por DRX e por meio dos dados obtidos por fisissorção (discutidos posteriormente). Os resultados de cristalinidade, obtidos pelos dois métodos, são apresentados na Tabela 2. O material de referência utilizado nos cálculos por DRX e por fisissorção de N<sub>2</sub> foi a zeólita HY.<sup>1</sup> O aumento da quantidade de HPA causou uma diminuição da cristalinidade com uma tendência não linear, de acordo com ambos os métodos. As amostras suportadas com HPW se apresentaram menos cristalinas do que aquelas com HSiW, o que pode ser explicado pela maior acidez do HPW. Obtiveram-se maiores resultados de cristalinidade para o método de impregnação incipiente, independentemente do método de cálculo. No entanto,

é importante notar que as condições de impregnação são importantes para manter a estrutura de Keggin intacta e levando assim, à maior acidez do HPA na zeólita Y.



**Figura 6.** Difrátogramas das zeólita Y calcinada; HPW suportado na zeólita Y por impregnação incipiente e aquosa e HPA comercial sendo A) para HPW e B) HSiW. O (\*) indica picos relacionados ao porta amostra de alumínio.

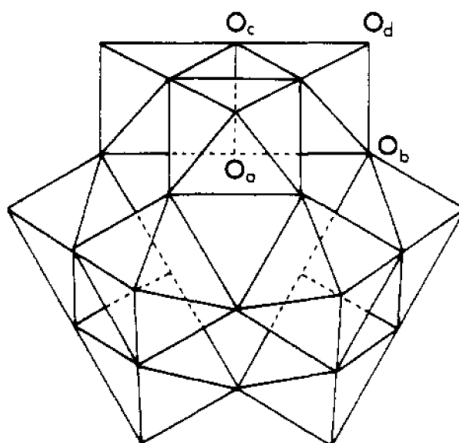
Nos materiais suportados o HPW não mostrou seus picos característicos, exceto um largo sinal em  $2\theta = 8^\circ$ , enquanto que para amostras com HSiW suportado, reflexões referentes ao HSiW, entre  $7^\circ < 2\theta < 10^\circ$  foram observadas.<sup>45</sup> A larga reflexão para HPW pode ser atribuída à presença de poliânions HPW hidratados quer como unidades moleculares isoladas ou pequenos cristais contendo algumas unidades Keggin.<sup>60</sup> O domínio cristalino médio pode ser calculado pela equação de Scherrer,<sup>61</sup> a qual forneceu um tamanho de 5 nm para HPW. Para HSiW, o mesmo cálculo forneceu tamanhos de domínio de aproximadamente 23 nm. Em comparação com os cristalitos de HPW puro e HSiW (68 e 21 nm, respectivamente), os materiais suportados foram formados por deposição de pequenos aglomerados nanométricos de algumas unidades de Keggin e deposição de nanocristais na superfície da zeólita Y para HPW e HSiW, respectivamente.

**Tabela 2.** Cristalinidade (C) calculada usando DRX ( $C_{DRX}$ ) e fisissorção de nitrogênio ( $C_{ADS}$ ) para catalisadores suportados por impregnação incipiente e aquosa.

IN	$C_{DRX}$ (%)	$C_{ADS}$ (%)	AQ	$C_{DRX}$ (%)	$C_{ADS}$ (%)
19%HPW/Y	38	66	15%HPW/Y	31	49
29%HPW/Y	35	65	32%HPW/Y	22	48
40%HPW/Y	26	58	46%HPW/Y	18	11
22%HSIW/Y	56	80	14%HSIW/Y	34	50
33%HSIW/Y	30	72	28%HSIW/Y	33	44
58%HSIW/Y	26	44	44%HSIW/Y	22	25

### 3.3. ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Espectros de FT-IR das amostras de HPA suportado na zeólita Y foram obtidos para verificar a presença das bandas estruturais da zeólita e a região de impressão digital do HPA. O ânion de Keggin possui átomos de oxigênios que fazem quatro tipos diferentes de ligações (Figura 7).



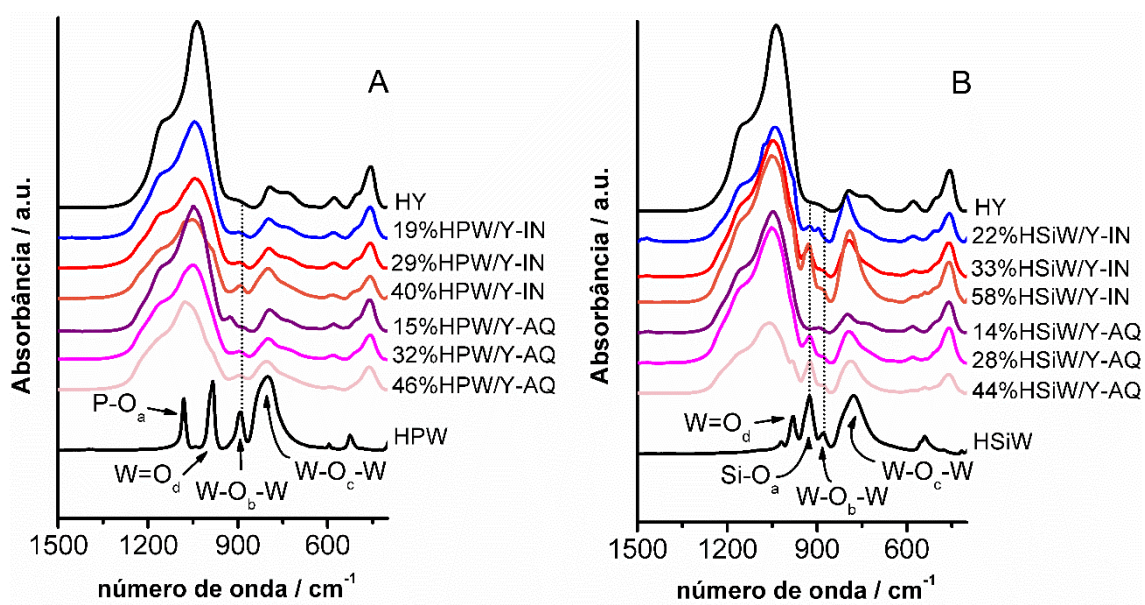
**Figura 7.** Representação da estrutura de Keggin e dos quatro tipos de átomos de oxigênio da estrutura. Oxigênio ligado ao heteroátomo ( $O_a$ ), oxigênio ligado a duas tríades ( $O_b$ ), oxigênio que une octaedros da mesma tríade ( $O_c$ ) e oxigênio terminal ( $O_d$ ). [Modificado das referências].<sup>22,62</sup>

Esses tipos de ligações apresentam bandas específicas no espectro de infravermelho, funcionando como uma impressão digital. Por isso, o FT-IR é uma



técnica amplamente utilizada para caracterização de materiais que possuem HPA com estrutura de Keggin.

No espectro do HPW comercial (Figura 8A), as bandas observadas correspondem aos estiramentos assimétricos em:  $1080\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{P-O}_a$ ),  $980\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{W=O}_d$ ),  $890\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{W-O}_b\text{-W}$ ) e  $797\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{W-O}_c\text{-W}$ ).<sup>27,28,63</sup> As bandas correspondentes ao HSiW comercial (Figura 8B) são assinaladas em relação aos estiramentos assimétricos em:  $981\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{W=O}_d$ ),  $927\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Si-O}_a$ ),  $885\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{W-O}_b\text{-W}$ ) e  $793\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{W-O}_c\text{-W}$ ).<sup>64,65</sup>



**Figura 8.** Espectros de FT-IR da zeólita Y calcinada; Amostras com HPA suportado por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ) sendo A) para amostras com HPW e B) com HSiW.

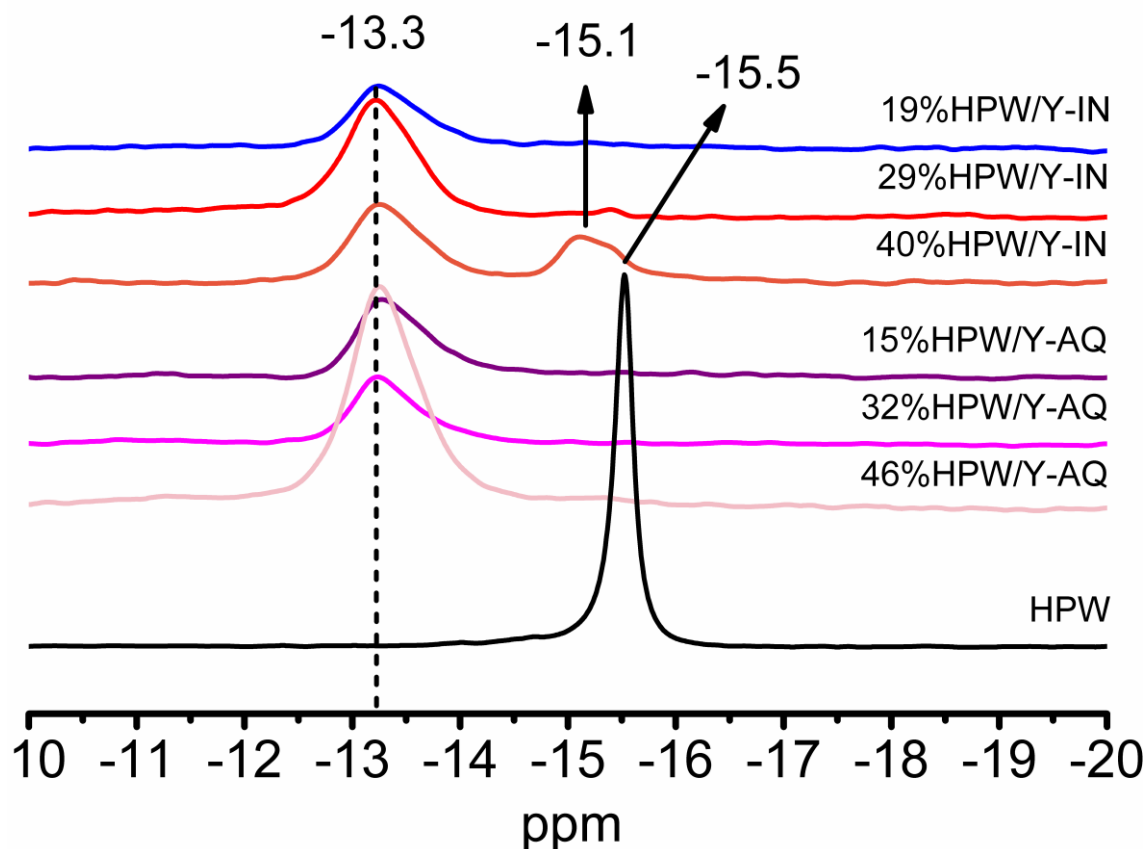
As principais bandas da zeólita Y estão localizadas em  $1030\text{ cm}^{-1}$  e em  $794\text{ cm}^{-1}$  (vibrações internas dos tetraedros  $\text{TO}_4$ ),  $1147\text{ cm}^{-1}$  (vibrações relacionadas a ligações entre tetraedros),  $582\text{ cm}^{-1}$  (vibração de anéis duplos C6) e  $457\text{ cm}^{-1}$  (vibração da ligação T-O).<sup>1</sup> Forte absorção das bandas estruturais da zeólita foi observada na mesma região de Keggin. Os espectros de FT-IR das amostras com HPW suportado, evidenciam a presença da banda  $\text{W-O}_b\text{-W}$  em  $890\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo a presença do ânion de Keggin suportado na zeólita.

Para amostras com HSiW suportado (Figura 8B), uma pequena variação foi observada na banda em  $980\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{W-O}_d$ ), que apareceu como um ombro na banda de  $1030\text{ cm}^{-1}$  da zeólita Y. As alterações mais evidentes foram as bandas em  $920\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Si-O}$ ) e  $780\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{W-Oc-W}$ ).

#### **3.4. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR EM ESTADO SÓLIDO COM ROTAÇÃO NO ÂNGULO MÁGICO (RAM-RMN)**

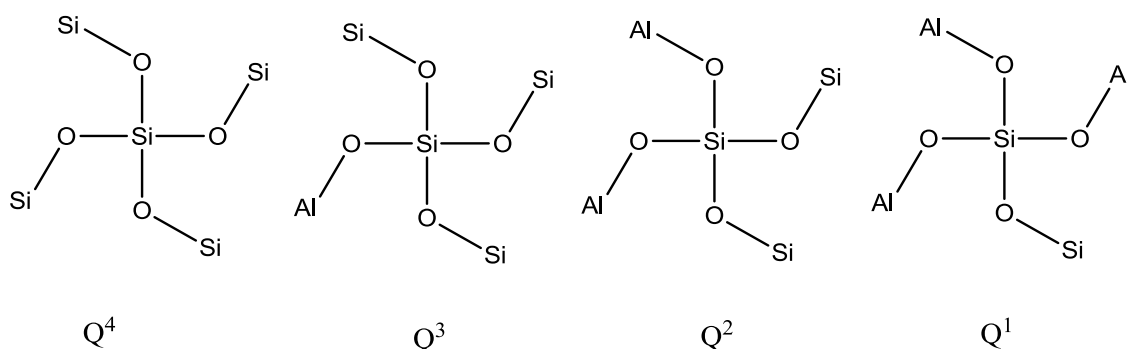
A técnica de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico (RAM-RMN) foi utilizada para a análise dos ambientes químicos em torno dos núcleos de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  e  $^{31}\text{P}$ . Os resultados referentes aos núcleos de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{31}\text{P}$  complementaram os dados de FT-IR confirmando a presença do ânion de Keggin. O deslocamento químico do  $^{31}\text{P}$  presente no HPW pode variar entre -11 a -16 ppm. Essa variação no deslocamento químico é atribuída aos diferentes graus de hidratação do HPA.<sup>63,66,67</sup> Portanto, de forma inequívoca, pode-se assegurar a presença do HPW suportado em diferentes proporções na zeólita Y.

Os espectros das amostras suportadas apresentaram dois sinais. Foi relatado na literatura que o sinal químico relacionado ao ambiente  $^{31}\text{P}$  do HPW deslocou-se para valores mais positivos (campo baixo) devido à interação do ânion Keggin e do suporte.<sup>36</sup> Esse padrão de comportamento tem sido amplamente discutido na literatura para HPW suportado em sílica, alumina, zircônia e niobia.<sup>63,66,67</sup> Assim, o sinal em torno de -13,3 ppm foi relacionado ao HPW que interagiu mais fortemente com o suporte, enquanto que o sinal a -15,1 ppm foi atribuído a HPW que interagiu mais fracamente. Por conseguinte, a presença de HPW suportado na zeólita Y foi confirmada. Os resultados obtidos por FT-IR e RAM-RMN confirmam que a estrutura de Keggin foi mantida após a impregnação.



**Figura 9.** Espectros de RAM-RMN de  $^{31}\text{P}$  para as amostras com HPW suportado em zeólita Y e HPW hidratado (frasco).

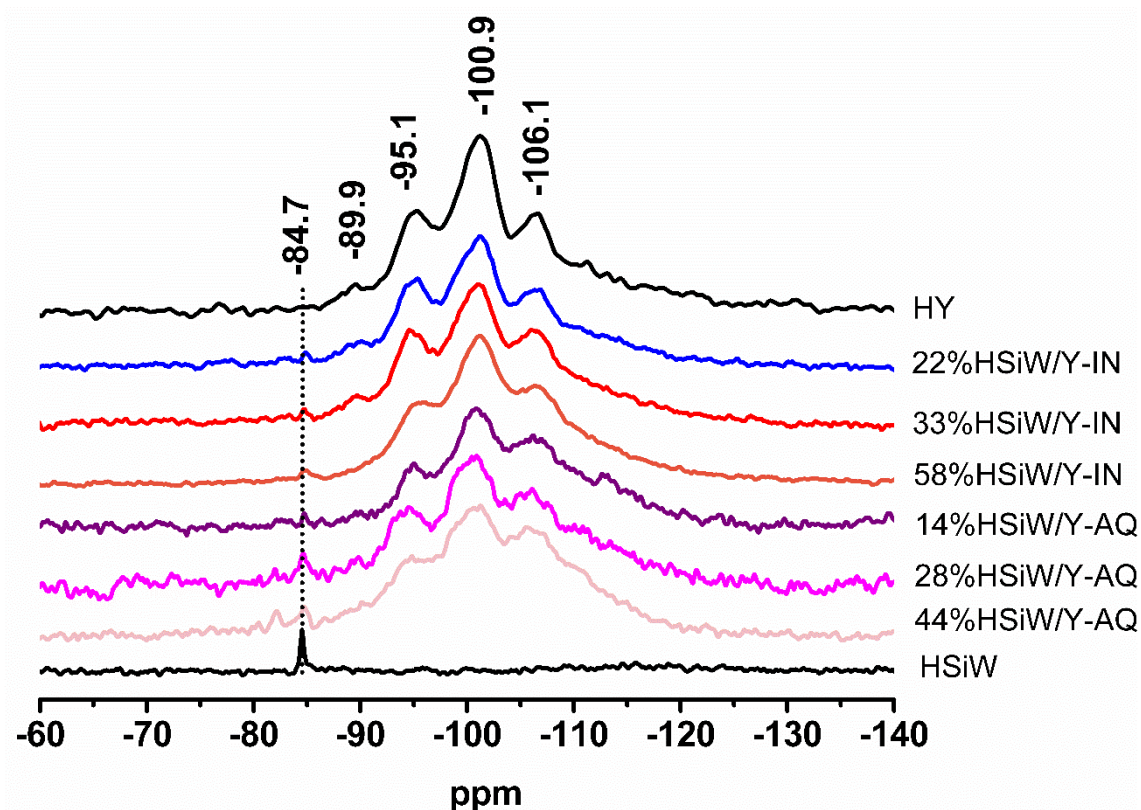
A técnica de RAM-RMN de  $^{29}\text{Si}$  é importante para confirmação dos ambientes químicos dos átomos de Si presente na zeólita Y (Figura 10) e para as amostras contendo HSiW é útil para confirmação da presença do sinal em -84,7 ppm, referente ao Si da estrutura de Keggin do HSiW. Os espectros das amostras contendo HSiW foram obtidos com 2048 aquisições enquanto que para as amostras contendo HPW foram obtidos com 1024 aquisições. Devido à baixa concentração de  $^{29}\text{Si}$  do ambiente químico da estrutura de Keggin o sinal desse ambiente químico possui baixa intensidade.



**Figura 10.** Representação dos ambientes químicos de Si presentes na zeólita Y.

As amostras apresentaram os ambientes químicos Q<sup>4</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>2</sup> e Q<sup>1</sup> com deslocamento químico em -104,8, -99,1, -93,9 e -89,7 ppm, respectivamente (Figura 11). Esses valores correspondem aos citados na literatura.<sup>1,68</sup> Outros sinais com deslocamentos químicos mais negativos entre -115 a -108 ppm foram observados. Estes sinais correspondem a sílica amorfa que provavelmente foi formada durante a exposição da zeólita à solução ácida durante o processo de impregnação.<sup>36,69</sup>

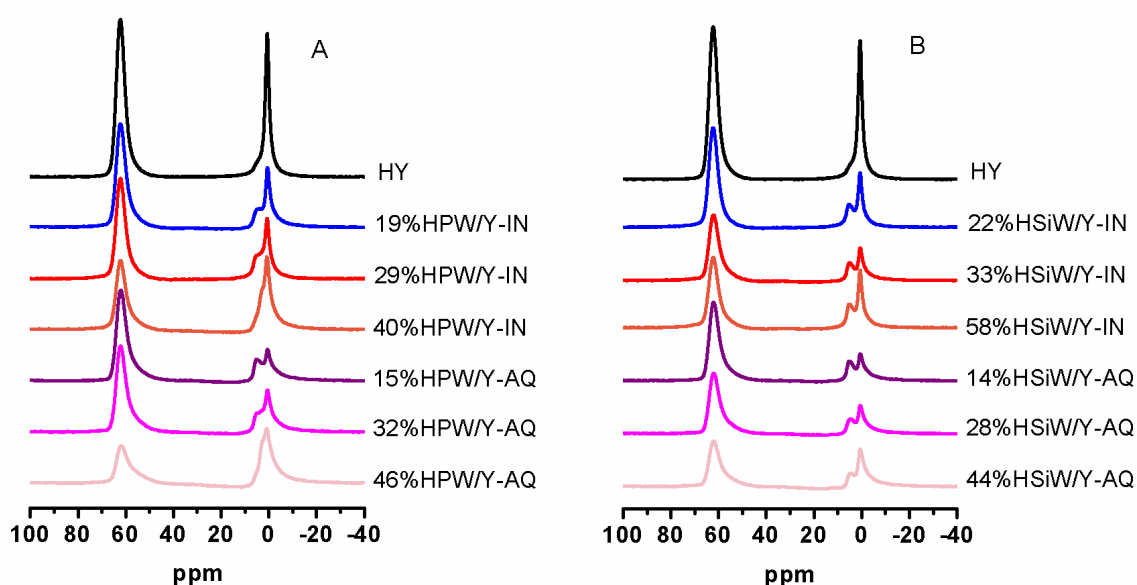
O sinal mais intenso para amostras HSiW suportadas correspondeu ao ambiente Q<sup>3</sup> (isto é, 1 Al coordenado a Si-O). Os sinais dominantes na HY são -100,9 e -95,1 ppm, em relação aos ambientes Q<sup>3</sup> e Q<sup>2</sup>, respectivamente.<sup>68</sup> Assim, o ambiente Q<sup>3</sup> original da zeólita Y foi mantido para HSiW suportado.



**Figura 11.** Espectros de RAM-RMN de  $^{29}\text{Si}$  para as amostras com HSiW suportado preparado por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ), também da zeólita HY e do HSiW comercial.

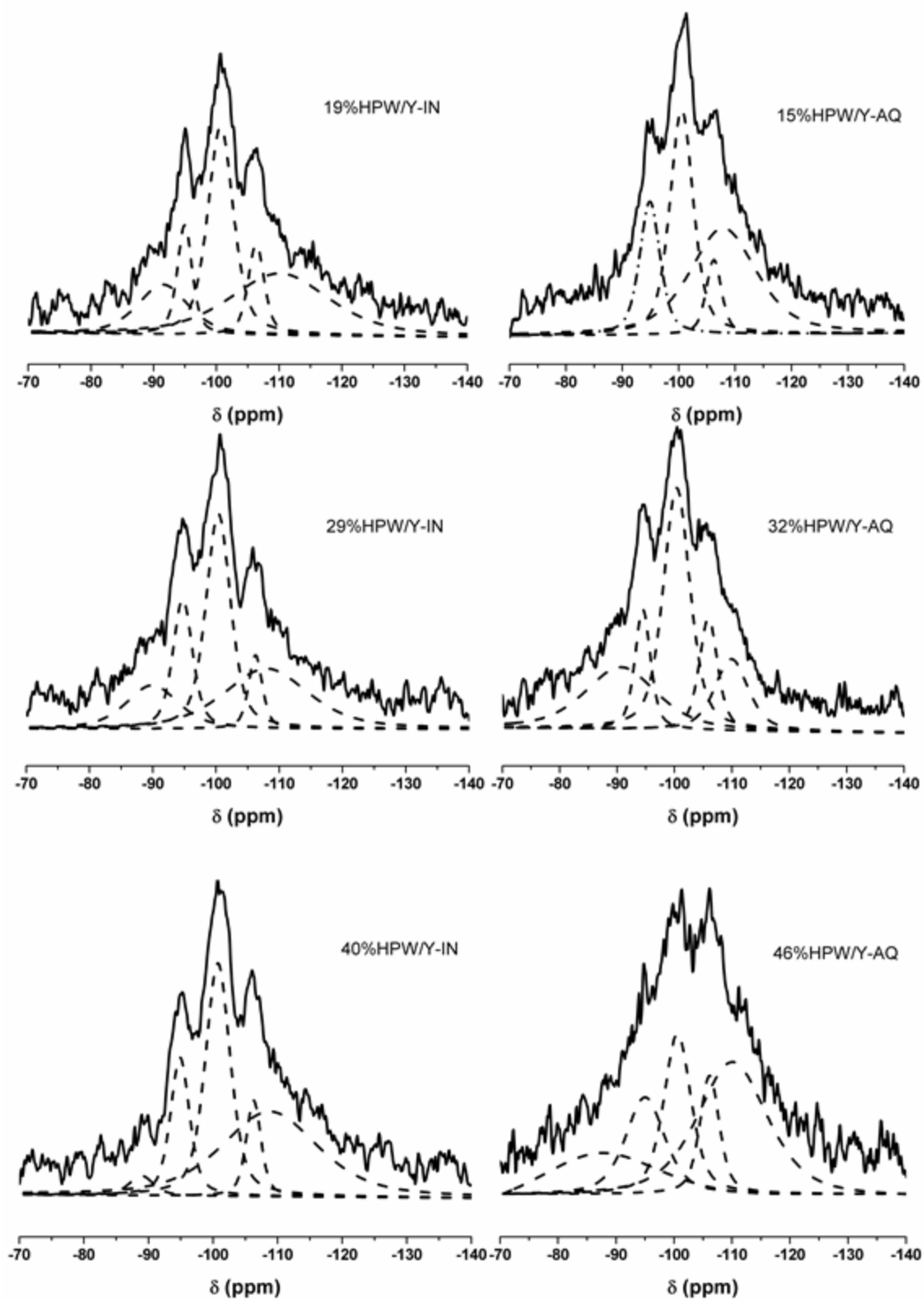
As análises do núcleo de  $^{27}\text{Al}$  nas amostras foram realizadas com o intuito de complementar as informações de cristalinidade obtidas por DRX. A perda de cristalinidade indicou que as ligações originais da zeólita foram rompidas, provocando assim, a saída de átomos de Al da rede cristalina. Os átomos de alumínio tetraédricos ( $\text{Al}_{\text{td}}$ ) encontram-se ligados em pontes a átomos de silício através de átomos de oxigênio e pertencem à rede cristalina. A impregnação dos HPAs ocasiona um rompimento parcial dessas ligações, resultando na formação de espécies de Al octaédrico ( $\text{Al}_{\text{oh}}$ ) fora da rede (EFAL). Resultados de RAM-RMN de  $^{27}\text{Al}$  comprovam a existência desses dois ambientes químicos (Figura 12). Foi possível observar nos espectros de  $^{27}\text{Al}$  que com o aumento da quantidade de HPA impregnado ocorreu um decréscimo nos dois sinais de ambos os ambientes químicos do Al, sendo que o sinal referente ao  $\text{Al}_{\text{td}}$  (60 ppm)

diminui proporcionalmente mais rápido que o sinal do  $\text{Al}_{\text{oh}}$  (0 ppm). Esta relação pode ser obtida pela integração e cálculo da razão entre a área do  $\text{Al}_{\text{oh}}$ . Vale ressaltar que os menores valores para  $\text{Al}_{\text{td}}$  foram obtidos para amostras com maior quantidade de HPW suportado e especialmente para amostras preparadas por impregnação aquosa (Tabela 3), onde o processo de calcinação pode promover a remoção de  $\text{Al}_{\text{td}}$  da zeólita.

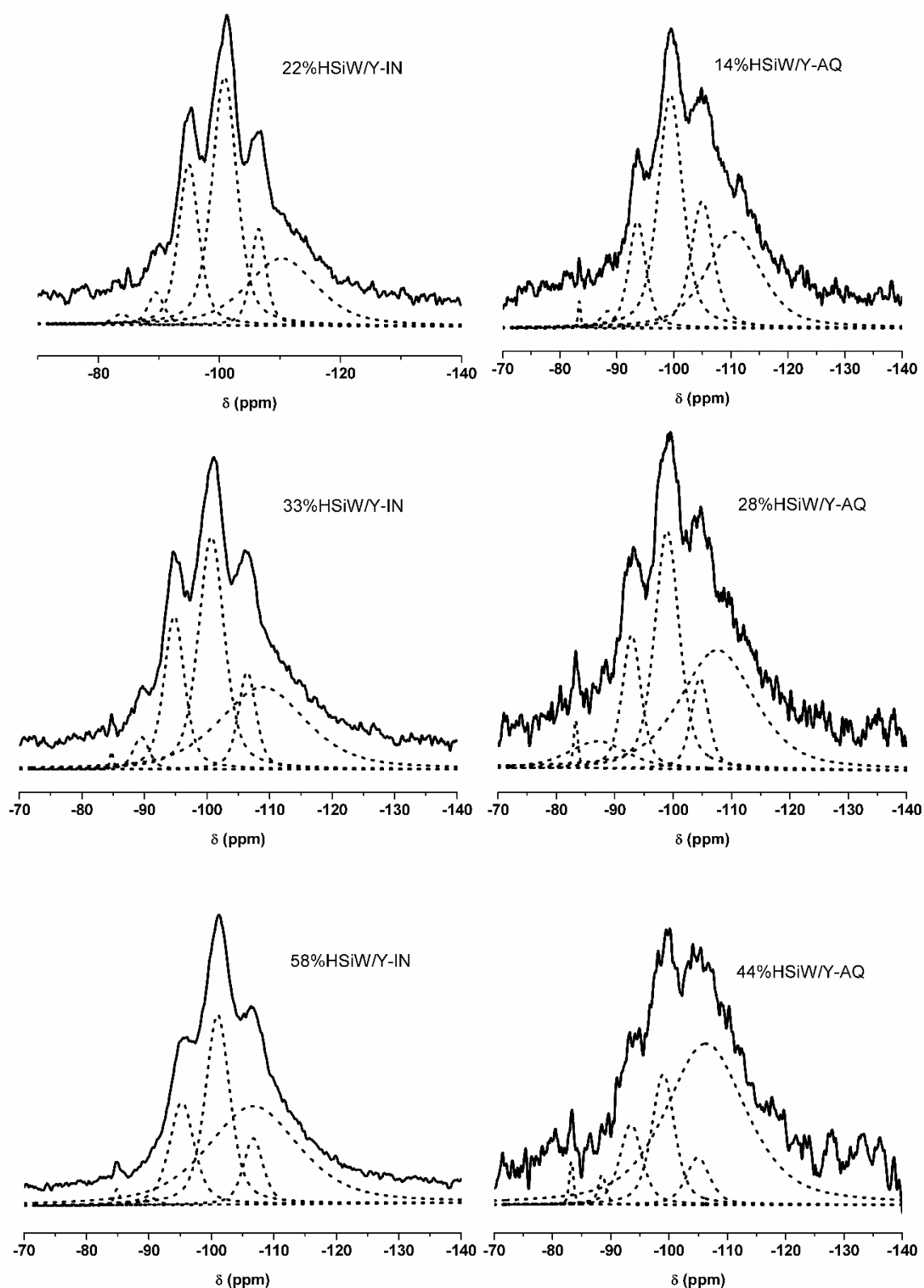


**Figura 12.** Espectro de RAM-RMN de  $^{27}\text{Al}$  da zeólita Y calcinada e; A) amostras com HPW suportado em zeólita Y por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ) e B) amostras com HSiW suportado em zeólita Y por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ).

Observa-se então, uma diminuição do ambiente químico do  $\text{Al}_{\text{td}}$  com o aumento da quantidade de HPA suportado. A maior remoção de  $\text{Al}_{\text{td}}$  foi observada para impregnação de HPW aquosa devido à sua alta acidez em comparação com HSiW. A remoção de Al da estrutura também foi confirmada pelo cálculo das proporções estruturais de Si/Al, que foram obtidas pela deconvolução dos espectros de MAS-RMN de  $^{29}\text{Si}$  (Figura 13 e Figura 14) utilizando a equação de Lowenstein.<sup>2</sup>



**Figura 13.** Deconvolução dos espectros de RAM-RMN de  $^{29}\text{Si}$  das amostras suportadas com HPW por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ).



**Figura 14.** Deconvolução dos espectros de RAM-RMN de  $^{29}\text{Si}$  das amostras suportadas com HSiW por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ).



Os valores da razão Si/Al foram calculados utilizando a Equação 3, e os valores utilizados na equação foram obtidos pela deconvolução dos espectros de MAS- RMN de  $^{28}\text{Si}$ , apresentados na Figura 13 e na Figura 14. Em geral, as amostras preparadas por impregnação incipiente apresentaram menores valores da razão Si/Al. Isso indica que por esse método menor quantidade de Al é removido da rede cristalina da zeólita HY (Si/Al = 2,5).

**Tabela 3.** Quantidade relativa de alumínio tetraédrico ( $\text{Al}_{\text{td}}$ ) em amostras com HPA suportado por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ).

IN	% de Al tetraédrico	Si:Al	AQ	% de Al tetraédrico	Si:Al
19%HPW/Y	63,5	3,8	15%HPW/Y	74,5	3,6
29%HPW/Y	62,7	3,3	32%HPW/Y	67,2	4,6
40%HPW/Y	48,6	3,5	46%HPW/Y	40,4	4,6
22%HSiW/Y	65,1	2,7	14%HSiW/Y	75,0	3,1
33%HSiW/Y	67,2	3,0	28%HSiW/Y	68,4	3,8
58%HSiW/Y	55,3	3,8	44%HSiW/Y	55,2	3,5

$\text{Al}_{\text{td}}$  em zeólita HY é 65% e  $\text{NH}_4\text{Y}$  é 97%.

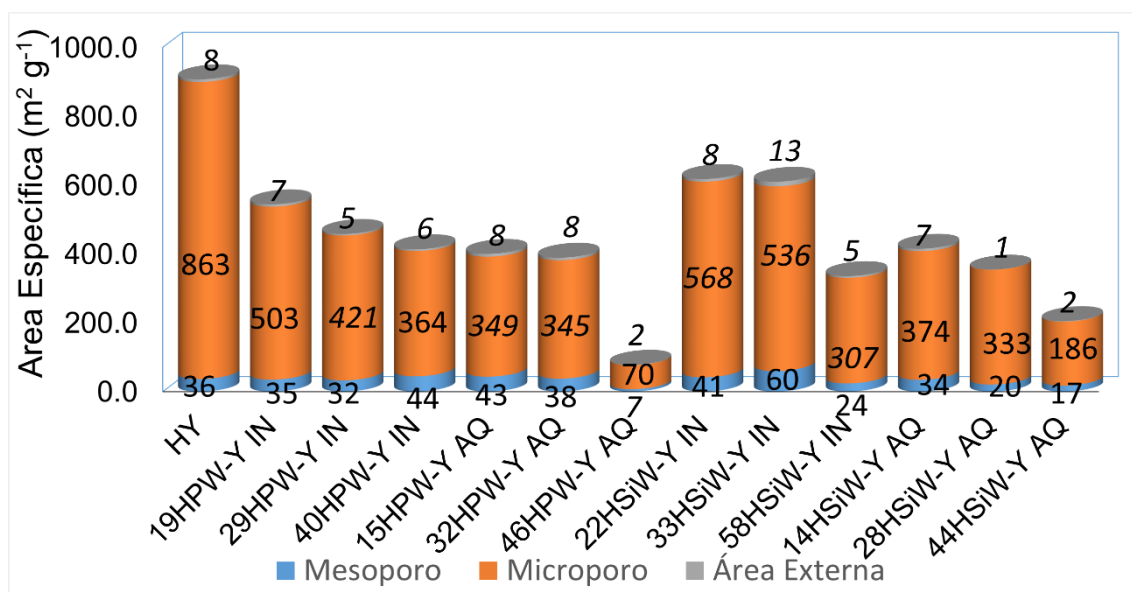
### 3.5. ANÁLISE TEXTURAL

A análise de parâmetros texturais foi realizada por fisissorção de nitrogênio a  $-196^\circ\text{C}$ . O princípio básico é baseado na interação de moléculas em fase gasosa (adsorbato) com a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Devido às forças de van der Waals, uma camada de moléculas é adsorvida na superfície do sólido, mediante o aumento gradativo da pressão parcial do gás. O volume de  $\text{N}_2$  adicionado no recipiente contendo a amostra é conhecido e pela aferição da pressão do sistema é possível calcular a quantidade de  $\text{N}_2$  adsorvido pela amostra.<sup>70</sup>

Na Figura 24, apresentada no ANEXO I, são mostras as isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  da zeólita HY, HPW e HSiW. As curvas experimentais apresentadas combinaram as isotermas do tipo II e IV para HPA (HPW e HSiW), enquanto que uma combinação de tipo I e IV foi alcançada para a zeólita Y.<sup>70,71</sup> As isotermas do tipo II observadas para HPA denotam sólidos macroporosos ou não porosos, onde os processos de adsorção predominantes são a formação de

uma monocamada a baixas pressões relativas, seguida por condensação progressiva em camadas múltiplas à medida que a pressão de  $N_2$  aumenta. Como uma histerese também foi observada nessas curvas, pode-se antecipar alguma presença de mesoporos. Uma isoterma do tipo I é tipicamente de sólidos microporosos, onde o preenchimento dos poros ocorre sem a condensação capilar, e ocorre sem a distinção do processo de formação da monocamada. Uma isoterma de tipo IV é típica de materiais mesoporosos, que inclui condensação capilar a pressões relativamente elevadas. Por conseguinte, as amostras de HPA suportado na zeólita Y (Figura 25 e Figura 26, do ANEXO I) apresentaram curvas bem adequadas para microporos e mesoporos, resultando em uma histerese do tipo H4, que está associada a dois ramos da isoterma (quase horizontal e paralelo) para uma ampla gama de valores de pressão. A histerese ocorre quando a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, isto é, não há reversibilidade do processo. Tal comportamento se refere a poros estreitos não rígidos na forma de fenda (isoterma do tipo 1) e é um indicativo da presença de microporos e mesoporos.<sup>70,71</sup>

Além disso, ao traçar as isotermas de diferentes modelos, foi possível obter informações sobre a área específica (BET), área microporosa (BET menos t-plot), área mesoporosa (BJH), área externa (t-plot), área total (BET mais BJH), volume de poros e distribuição de poros (BJH). De acordo com a Figura 15, a incorporação de HPA na zeólita Y provocou uma diminuição na área de superfície específica para todas as amostras suportadas. Para a amostra 40%HPW/Y-IN, observou-se um aumento de 22% na área mesoporosa (de 36 para 44  $m^2 g^{-1}$ ) e uma diminuição de 58% na área microporosa (de 863 para 364  $m^2 g^{-1}$ ). Por outro lado, foram observadas reduções drásticas da área microporosa (92%) e área mesoporosa (81%) para uma amostra similar (46%HPW/Y-AQ) impregnada pelo método aquoso (de 863 a 70  $m^2 g^{-1}$ ). Para HSiW suportado, a amostra de 33%HSiW/Y-IN mostrou uma tendência semelhante a amostra 40%HPW/Y-IN.



**Figura 15.** Distribuição de áreas superficiais específicas dos catalisadores.

A distribuição do volume dos poros da zeólita HY e do HPA suportado (Figura 27 e Figura 28 do ANEXO I) confirmou a formação de mesoporos secundários (de tamanho aproximado de 4 nm) nesses catalisadores. As amostras suportadas com 40%HPW/Y-IN e 33%HSiW/Y-IN apresentaram as maiores distribuições de volume de poros. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) não mostraram diferença significativa entre a zeólita Y e os materiais suportados (Figura 29, do ANEXO I), indicando uma boa dispersão do HPA e a preservação da morfologia da zeólita Y com clusters de cristais hexagonais consistentes.<sup>72</sup>

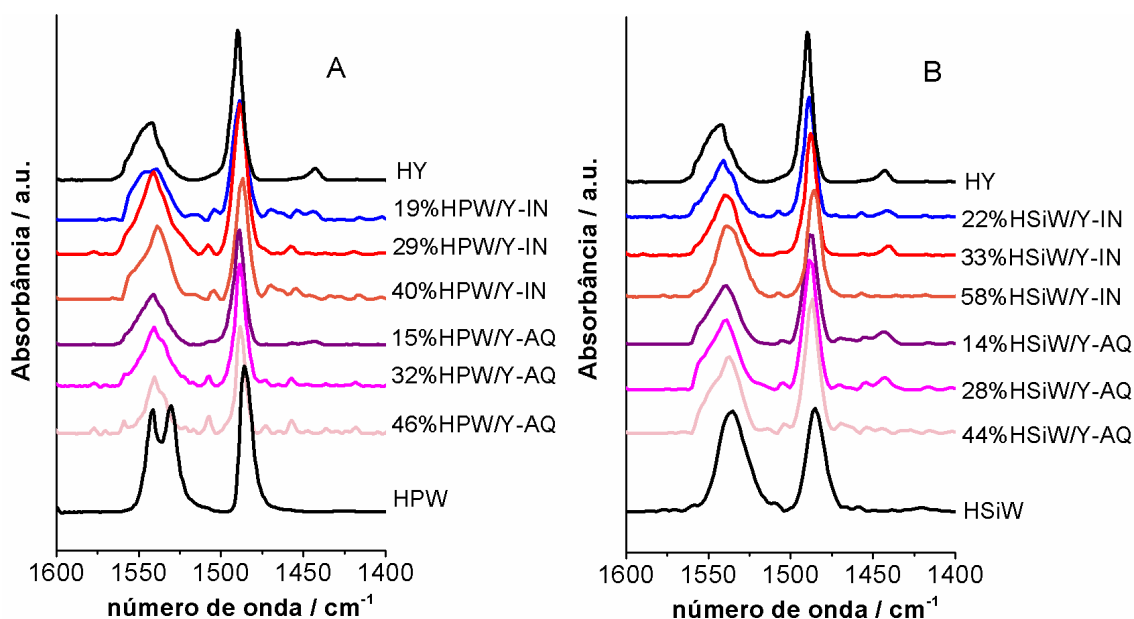
### 3.6. CARACTERIZAÇÃO ÁCIDA DOS MATERIAIS POR ADSORÇÃO GASOSA DE PIRIDINA

A determinação de parâmetros relativos à acidez para sólidos ácidos auxilia na compreensão da atividade catalítica desses materiais. Dessa maneira, experimentos envolvendo a exposição do catalisador a uma atmosfera contendo Py, seguida por análises de FT-IR foram realizados para a determinação dos tipos de sítios ácidos presentes. Em adição, análises de TG/DTG foram utilizadas para a quantificação do número de mol de molécula sonda (Py) adsorvida no sólido. Na Figura 16A é mostrado o espectro de FT-IR das amostras de HPW

suportado na zeólita Y após adsorção gasosa de Py. A zeólita Y calcinada apresentou uma banda em  $1443\text{ cm}^{-1}$ , referente a sítios de Lewis, e predominantemente, uma banda em  $1542\text{ cm}^{-1}$ , referente a sítios de Brønsted. A banda em  $1490\text{ cm}^{-1}$  corresponde a uma combinação de sítios de Brønsted e Lewis. Os sítios de Lewis são endereçados a presença de espécies EFAL.<sup>73</sup> Com a inserção do HPA na zeólita observa-se o desaparecimento da banda correspondente a sítios de Lewis. Isso provavelmente ocorre devido ao bloqueio desses sítios provocado pela interação dos ânions de Keggin com as espécies EFAL. As amostras contendo HSiW impregnado (Figura 16B) apresentaram a mesma característica das amostras contendo HPW. Os sítios de Brønsted são predominantes e apenas a amostra contendo maior quantidade de HSiW não apresentou sítios de Lewis.

A quantificação dos sítios ácidos (mmol de piridina por grama de catalisador) foi realizada por TG/DTG e os resultados são apresentados na Tabela 4. Observa-se que a inserção de HPA na zeólita Y resultou em uma diminuição dos sítios ácidos. Isso pode ser explicado pela perda de cristalinidade do suporte e formação de material amorfo que bloqueia alguns sítios ácidos. Pelos cálculos de cristalinidade observou-se que quanto maior a quantidade de HPA inserido na zeólita, maior é a destruição da rede cristalina, e a cristalinidade pode estar intimamente relacionada à quantidade de sítios ácidos. Em adição, pode-se observar que uma maior quantidade de piridina foi adsorvida pelas amostras contendo HSiW.

Pode-se complementar a caracterização ácida dos materiais com a técnica de titulação calorimétrica. Por esse experimento é possível medir a entalpia dos sítios ácidos do catalisador e, assim, estimar a força do sítio. Embora as amostras apresentem uma perda no número de sítios, a força ácida dos sítios restantes pode ser maior do que a força dos sítios dos materiais sem modificação.



**Figura 16.** Espectros FT-IR após adsorção gasosa de piridina sobre a zeólita Y calcinada; amostra HPA suportado preparada por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ) e HPA comercial para A) HPW e B) HSiW.

**Tabela 4.** Quantidade de piridina quimicamente adsorvida por grama de amostra X%HPA-Y.

Amostra	Quantidade de Py (mmol g <sup>-1</sup> )*	Amostra	Quantidade de Py (mmol g <sup>-1</sup> )*
HY	1,35	HY	1,35
19%HPW/Y-IN	0,79	22%HSiW/Y-IN	0,92
29%HPW/Y-IN	0,70	33%HSiW/Y-IN	0,74
40%HPW/Y-IN	0,29	58%HSiW/Y-IN	0,58
15%HPW/Y-AQ	0,61	14%HSiW/Y-AQ	0,65
32%HPW/Y-AQ	0,49	28%HSiW/Y-AQ	0,66
46%HPW/Y-AQ	0,17	44%HSiW/Y-AQ	0,50
HPW	1,01	HSiW	1,20

\*Número total de sítios ácidos determinados por análise de TG/DTG das amostras após adsorção gasosa de piridina.

### 3.7. CALORIMETRIA

Para complementar as informações obtidas por adsorção gasosa de Py, experimentos prévios de titulação calorimétrica de Py líquida foram realizados. Através desse experimento é possível diferenciar os tipos de sítios ácidos presentes em cada material pela obtenção de diferentes valores de entalpia. A

zeólita Y e os materiais suportados apresentaram dois tipos de sítios ácidos, um forte e outro fraco. Nas Tabelas 5 e 6 são apresentadas a quantidade ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) de sítios fortes e a respectiva entalpia  $-\Delta H_1$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) resultante da interação com a molécula prova (Py). Observou-se uma relação diretamente proporcional entre a quantidade de HPA e a entalpia e que as amostras preparadas pelo método incipiente indicaram uma maior quantidade de sítios ácidos.

Os valores das entalpias para os materiais impregnados ficaram abaixo dos valores obtidos para os HPA comerciais. Nota-se que ao adicionar HPA no suporte a entalpia sofre uma queda e com o aumento da quantidade de HPA carregado ocorre um aumento da entalpia, atingindo valores próximos à entalpia dos HPA comerciais. Além disso, os novos materiais obtidos, mesmo apresentando valores de entalpia abaixo dos HPA comerciais, apresentam a vantagem da utilização com maior facilidade em catálise heterogênea na presença de reagentes polares.

**Tabela 5.** Quantidade ( $n$ ,  $\text{mmol g}^{-1}$ ) de sítios e força ácida ( $-\Delta H$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) dos sítios mais fortes obtidos por calorimetria da adsorção de piridina nas amostras X%HPW/Y-IN e X%HPW/Y-AQ.

Amostra	Entalpia <sup>a</sup> , $-\Delta H_1$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	Quantidade, $n_1$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
HY	143	0,11
HPW	150	0,08
19%HPW/Y-IN	120	0,20
29%HPW/Y-IN	122	0,19
40%HPW/Y-IN	146	0,08
15%HPW/Y-AQ	119	0,05
32%HPW/Y-AQ	123	0,06
46%HPW/Y-AQ	136	0,06

<sup>a</sup> A entalpia é um valor médio baseado nas primeiras adições de piridina na titulação, utilizando a aproximação limitante do reagente. Os valores têm um desvio padrão de  $\pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Tabela 6.** Quantidade ( $n$ , mmol g<sup>-1</sup>) de sítios e força ácida ( $-\Delta H$ , kJ mol<sup>-1</sup>) dos sítios mais fortes obtidos por calorimetria da adsorção de piridina nas amostras X%HSiW/Y-IN e X%HSiW/Y-AQ.

Amostra	Entalpia <sup>a</sup> , $-\Delta H_1$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Quantidade, $n_1$ (mmol g <sup>-1</sup> )
HY	143	0,11
HSiW	148	0,12
22%HSiW/Y-IN	115	0,26
33%HSiW/Y-IN	125	0,22
58%HSiW/Y-IN	143	0,14
14%HSiW/Y-AQ	108	0,06
28%HSiW/Y-AQ	123	0,06
44%HSiW/Y-AQ	137	0,05

<sup>a</sup> A entalpia é um valor médio baseado nas primeiras adições de piridina na titulação, utilizando a aproximação limitante do reagente. Os valores têm um desvio padrão de  $\pm 3$  kJ mol<sup>-1</sup>.

### 3.8. REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO E BUTANOL PARA FORMAÇÃO DO ACETATO DE BUTILA

Normalmente, as reações de esterificação são conduzidas sob um grande excesso de álcool para se obterem conversões mais elevadas, mas isto não é econômico.<sup>2</sup> Com base em outros estudos desenvolvidos,<sup>67,74,75</sup> a reação foi conduzida com uma proporção de ácido acético:butanol 1:2, uma temperatura de 100 °C e 10% em massa do catalisador (ácido acético como reagente limitante) durante 1 h. O efeito da carga de HPA e o método de preparação sobre a conversão (1 h reação) é apresentado na Tabela 7. Para todas as reações, a seletividade foi de 100% para acetato de butilo (confirmada por CG). A reação com a zeólita HY nas mesmas condições converteu apenas 28% de ácido acético. Pode notar-se que as conversões aumentaram com carga de HPA, e as conversões foram sempre mais elevadas para os catalisadores produzidos pelo método incipiente. Além disso, observou-se um aumento da lixiviação com o aumento da quantidade de HPA suportado, bem como, para amostras preparadas por impregnação aquosa (AQ). Assim, as melhores conversões foram 77% e 73% para 40%HPW/Y-IN e 58%HSiW/Y-IN, respectivamente. Os

melhores resultados de conversão coincidiram com as amostras que apresentaram maiores valores de entalpia no experimento de calorimetria de molécula prova de Py, indicando a necessidade de sítios de elevada força ácida para que ocorra a reação de esterificação estudada.

Além disso, calculou-se o TON (do inglês, “*turnover number*”) dos catalisadores com base no éster formado e na quantidade de sítios ácidos obtidos por medições microcalorimétricas (Tabelas 3 e 4). Os resultados de TON foram paralelos às conversões, e aumentaram com a quantidade de HPA suportado. Além disso, pode ser confirmado que as reações com os catalisadores preparados por impregnação incipiente (IN) possuem TON mais baixos do que os preparados por impregnação aquosa (AQ), porque o número dos sítios ácidos fortes das amostras aquosas era muito inferior aos incipientes.

**Tabela 7.** Lixiviação (L) de HPA (%), conversão (C) de n-butanol com ácido acético para acetato de butilo (%) e número de rotação (TON) dos catalisadores, de acordo com o método de preparação (M). As condições reacionais foram as seguintes: 100 °C; 1 h; Uma relação molar butanol: ácido acético 2:1; Proporção em massa de catalisador de 10% em relação à massa de ácido acético.

M (IN)	L (%)	C <sup>a</sup> (%)	TON <sup>b</sup>	M (AQ)	L (%)	C <sup>a</sup> (%)	TON <sup>b</sup>
19%HPW/Y	2	51	425	15%HPW/Y	2	43	1435
29%HPW/Y	4	59	518	32%HPW/Y	3	48	1393
40%HPW/Y	5	77	1610	46%HPW/Y	6	54	1516
22%HSiW/Y	4	54	345	14%HSiW/Y	7	45	1273
33%HSiW/Y	4	60	508	28%HSiW/Y	11	53	1483
58%HSiW/Y	10	73	872	44%HSiW/Y	14	63	2084

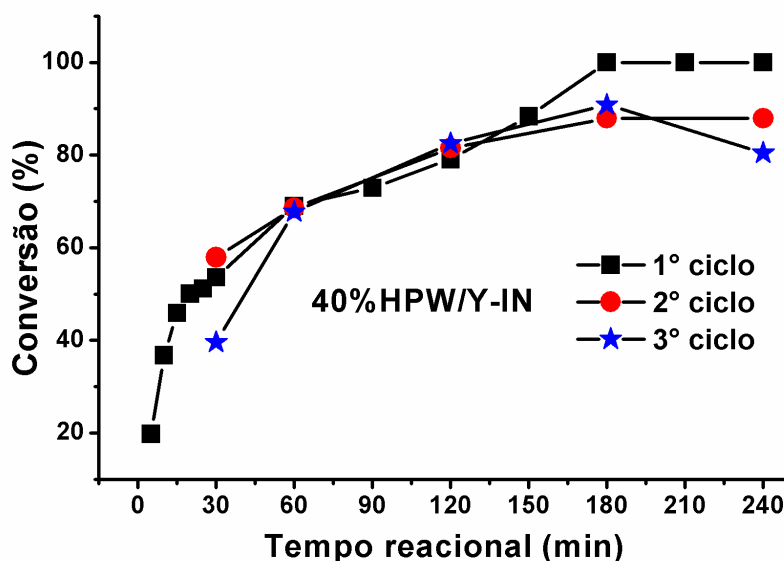
<sup>a</sup>. As conversões foram obtidas utilizando-se os micro reatores de 5 mL. O erro foi  $\pm 2\%$ .

<sup>b</sup>. TON = mol de acetato de butila formado dividido pelo número de mol de sítios ácidos obtidos a partir dos experimentos de calorimétrica.



Os resultados de maior atividade catalítica para as amostras X%HPA/Y-IN pode ser explicado em termos da maior acessibilidade aos prótons de HPA na superfície ou perto da entrada dos poros da zeólita Y para os reagentes quando a impregnação ocorreu de modo incipiente. Alterações na natureza, resistência, densidade e distribuição dos sítios ativos tornaram esses catalisadores únicos com vantagens na reação de esterificação. Os átomos de oxigênios ligantes da superfície da zeólita Y estabilizam os nanoclusters iônicos de HPA, mostrando uma relativa resistência à lixiviação. Deste modo, verificou-se que o calor de adsorção de uma base forte como a piridina nos sítios ácidos de Brønsted estava bem correlacionado com a atividade catalítica nesta reação de esterificação.

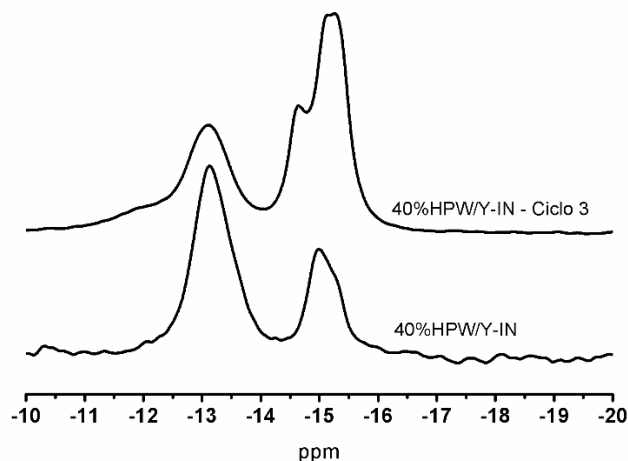
Tomando em consideração não só a conversão ou TON mas também a lixiviação da amostra, a amostra 58%HSiW/Y-IN exibiu duas vezes mais lixiviação (10%) que a amostra 40%HPW/Y-IN (5%). Por conseguinte, realizou-se um estudo mais detalhado para a amostra de 40%HPW/Y-IN, isto é, a conversão em função do tempo (no intervalo entre 5 e 250 min), incluindo a reutilização (Figura 17). Foram obtidos valores de conversão paralelos que aumentaram com o tempo de reação e uma recuperação eficiente por rota evaporação da solução e a sua reutilização até três ciclos indicou um processo catalítico sustentável.



**Figura 17.** Conversão da reação de esterificação do n-butanol e ácido acético em função do tempo. Condições: 100 ° C, proporção molar butanol: ácido acético 2: 1 e proporção em massa do catalisador 40% de HPW/Y-IN igual a 10% em relação à massa de ácido acético.

O catalisador 40%HPW/Y-IN foi caracterizado após o terceiro ciclo e comparado com catalisador sem ser utilizado em reação. Verificou-se uma pequena lixiviação, e a análise elementar não mostrou qualquer perda significativa no carregamento de HPW (40% e 39% antes do uso e após terceira utilização, respectivamente). Os espectros de MAS-RMN de  $^{31}\text{P}$  mostraram variações importantes nas espécies suportadas (Figura 18). Houve duas mudanças notáveis: a intensidade dos sinais a -15,1 ppm e -13,3 ppm foi invertida da amostra sem uso para a do terceiro ciclo; houve um pronunciado ombro no sinal de -15,1 ppm na amostra utilizada. Os diferentes sinais de mudança química de HPW neste intervalo podem ser atribuídos a diferentes graus de hidratação no suporte. A relação de intensidade diferente pode ser atribuída a alterações na dispersão superficial dos ânions de Keggin nas amostras após a utilização. Assim, existe uma aparente nova distribuição de espécies de HPW na superfície da zeólita Y. Deste modo, isto pode ter alterado a força dos sítios ácidos do catalisador levando a uma diminuição da atividade

observada na conversão (de cerca de 100% a 85%, da primeira para a terceira utilização).



**Figura 18.** Espectro de MAS-RMN de  $^{31}\text{P}$  da amostra 40%HPW/Y-IN antes de ser utilizada e após o 3 ciclos de utilizações na reação de esterificação do n-butanol com ácido acético (condição: 100 °C, razão molar de 2:1 n-butanol:ácido acético, e massa de catalisador foi 10 % (m/m) da massa do ácido acético utilizado na reação).

Os resultados da reação de esterificação indicaram a maior eficiência dos catalisadores preparados por impregnação incipiente. Pelos resultados obtidos de caracterização dos catalisadores, esse fato está relacionado à estrutura do material preparado. A impregnação incipiente é um método menos agressivo ao suporte, proporcionando, em geral, materiais com maior cristalinidade. Isso sugere que os sítios ácidos presentes nos poros da zeólita são de grande importância para obtenção de bons rendimentos na reação de esterificação.

### 3.9. REAÇÃO MULTICOMPONENTE (RMC) DE BIGINELLI

A RMC de Biginelli foi testada apenas para os materiais HPA suportados em zeólita Y preparados por impregnação aquosa. Inicialmente, foram realizados testes para comparação da atividade catalítica de todos os materiais preparados por impregnação aquosa e também, para os materiais de partida (HPW, HSiW e HY) utilizados no preparo dos catalisadores. Os catalisadores foram testados na reação multicomponente de Biginelli para produção da 3,4-dihidropirimidin-

#### ***4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS***

---

### 4.1 CONCLUSÕES

No presente trabalho foram preparados dois tipos de HPA suportados ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , HPW e  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ , HSiW) na zeólita Y ( $\text{Si} / \text{Al} = 2,5$ ) utilizando os métodos de impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ). O teor de HPA variou de 14% a 58%, como determinado por análise elementar. A preservação da estrutura da zeólita Y e do ânion de Keggin foi confirmada por FT-IR, XRD e  $^{31}\text{P}/^{29}\text{Si}$  RMN. A análise de XRD mostrou a formação de nanocristais com tamanhos de 5 nm e 23 nm dispersos na superfície da zeólita para HPW e HSiW, respectivamente. Embora se tenha observado uma perda na cristalinidade da zeólita, as imagens de MEV revelaram que a morfologia original da zeólita estava praticamente intacta.

Uma interação relativamente forte de HPA com a zeólita Y foi confirmada pelos resultados de MAS RMN, bem como pelos testes de lixiviação com *n*-butanol. As propriedades texturais dos sólidos mostraram uma formação melhorada de mesoporos secundários na estrutura zeólita Y, que se relacionou com o processo de desaluminação parcial que ocorreu durante os procedimentos de impregnação. Assim, a elevada acidez das soluções contendo HPA (HPW ou HSiW) utilizadas para impregnação causou uma desaluminização na zeólita. Em adição, novos sítios ácidos foram produzidos no material final.

A zeólita Y em contato com Py gasosa exibiu bandas de FT-IR em 1443  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo aos sítios de Lewis, em 1490  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo a uma combinação de sítios de Lewis e Brønsted e em 1542  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo aos sítios de Brønsted. A impregnação de HPA na zeólita Y causou a perda da banda relacionada com os sítios de Lewis devido à interação do ânion Keggin com a zeólita por meio desses sítios, formando predominantemente sítios do tipo Brønsted, isto é, com uma natureza similar ao original dos sítios dos HPAs. Com base na calorimetria por adsorção de piridina líquida, os novos sólidos exibiram elevada força ácida, com valores superiores a -100  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Embora o aumento da quantidade de HPA suportado tenha diminuído o número de sítios, observou-se um aumento na força ácida dos sítios. Em adição, a acessibilidade destes

sítios tornou-se aparentemente melhor. Com base na conversão da reação de ácido acético com n-butanol para formação de acetato de butila, observou-se uma atividade mais elevada para as amostras preparadas por impregnação incipiente. Os melhores catalisadores foram 40%HPW/Y-IN e 58%HSiW/Y-IN com conversões de 77% e 73%, respectivamente. A amostra 40%HPW/Y-IN foi escolhida para ser estudada em testes de reutilização, por apresentar apenas 5% de lixiviação. Os resultados foram satisfatórios para até três ciclos, com uma conversão média de aproximadamente 78%.

As amostras preparadas por impregnação aquosa foram testadas em RMC de Biginelli. Os testes catalíticos para produção de DHPM indicaram que os melhores resultados foram com as amostras de HSiW suportado. Testes de otimização das condições reacionais foram realizados e as melhores condições reacionais foram: temperatura de 100 °C, 1 mmol de cada reagente, 0,5 mL do solvente BMI.PF<sub>6</sub>, 50 mg de catalisador e 1 h de reação. O maior rendimento encontrado da reação chegou a 99%.

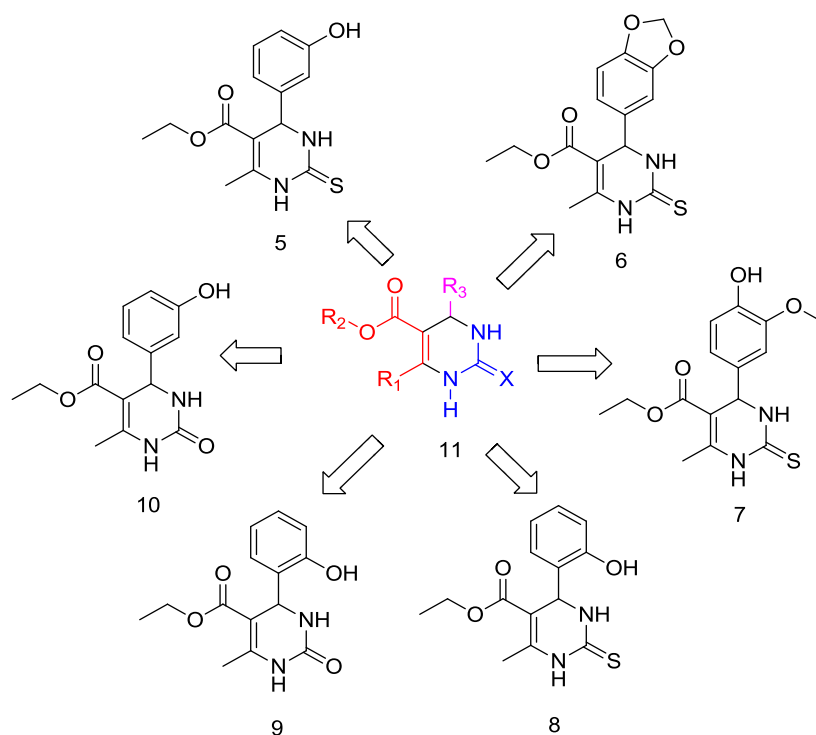
## **4.2 PERSPECTIVAS**

Considerando-se que alguns catalisadores apresentaram bons rendimentos para a reação modelo de Biginelli, novos testes deverão ser realizados variando-se o substrato.

A Figura 23 sumariza os diferentes produtos da reação de Biginelli que estão sendo sintetizados. As reações estão sendo realizadas na melhor condição reacional encontrada para a reação modelo.

Um estudo detalhado para verificar a influência do LI na reação de Biginelli com cromatógrafo gasoso acoplado a espectrometro de massas permitirá um estudo mais aprofundado da influência do LI.

Os melhores catalisadores para a reação de Biginelli, nas melhores condições encontradas deverão ser testados na RMC de Mannich.



**Figura 23.** Produtos da reação de Biginelli que estão sendo testados para os catalisadores 28%HSiW/Y-AQ e 44%HSiW/Y-AQ, nas melhores condições encontradas para o produto padrão da reação.

## ***5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

---



1. Giannetto, G. *Zeolitas - Características, propiedades y aplicaciones industriales*; 1ª.; Editorial Innovación Tecnológica: Caraca, 1990.
2. Guisnet, M.; Ramôa, F. R. *Zeólitos - Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2004.
3. Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R. *Catálise Heterogénea*; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1989.
4. *Zeolites and Catalysis Synthesis, Reactions and Applications*; Čejka, J.; Corma, A.; Zones, S., Eds.; Wiley-VCH, 2010; Vol. 1–2.
5. Lutz, W.; *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, 2014.
6. Baerlocher, C.; McCusker, L.; Olson, D. *Atlas of zeolite framework types*; Sixth Revi.; Amsterdam, 2007.
7. Lesley E. Smart, E. A. M. *Solid State Chemistry An Introduction*; Taylor & Francis Group: Boca Raton London New York, 2012.
8. Na, K.; Somorjai, G. A.; *Catal. Letters* **2014**, 145, 193.
9. Secondary Building Units <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/SBUList.htm> (accessed Apr 29, 2015).
10. Auerbac, M. S.; Carrado, A. K.; Dutta, K. P. *Handbook of zeolite science and technology*; Marcel Dekker: New York - Basel, 2003.
11. Moliner, M.; Martínez, C.; Corma, A.; *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, 54, 3560.
12. Müller, J. M.; Mesquita, G. C.; Franco, S. M.; Borges, L. D.; de Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, 204, 50.
13. Boronat, M.; Corma, A.; *Catal. Letters* **2014**, 162.
14. Corma, A. ; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559.
15. Haber, J.; Pamin, K.; Matachowski, L.; Mucha, D. ; *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, 256, 141.
16. Jin, D.; Gao, J.; Hou, Z.; Guo, Y.; Lu, X.; Zhu, Y.; Zheng, X. ; *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, 352, 259.
17. Zhang, F.; Wang, J.; Yuan, C.; Ren, X.; *Sci. China Ser. B* **2006**, 49, 140.
18. Moffat, J. *Metal-oxygen clusters: the surface and catalytic properties of heteropoly oxometalates*; Kluwer Academic Publishers: New York, 2001.
19. Kozhevnikov, I. V.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171.
20. Tsoncheva, T.; Ivanova, L.; Dimitrova, R.; Rosenholm, J.; *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 321, 342.
21. Oberhagemann, U.; Jeschke, M.; Papp, H.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 33, 165.
22. Kozhevnikov, I. *Catalysts for fine chemical synthesis, Volume 2, Catalysis by polyoxometalates*; 2002.
23. Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M. In *ADVANCES IN CATALYSIS*; 1996; Vol. 41, pp. 113–252.
24. Blasco, T.; Corma, A.; Martinez, A.; Martinezescolano, P.; *J. Catal.* **1998**, 177, 306.

25. Kamiya, Y.; Okuhara, T.; Misono, M.; Miyaji, A.; Tsuji, K.; Nakajo, T.; *Catal. Surv. from Asia* **2008**, *12*, 101.
26. Brahmkhatri, V.; Patel, A.; *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *403*, 161.
27. Sheng, X.; Kong, J.; Zhou, Y.; Zhang, Y.; Zhang, Z.; Zhou, S.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *187*, 7.
28. Caliman, E.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Prado, A. G. S.; *Catal. Today* **2005**, *107–108*, 816.
29. Li, B.; Ma, W.; Han, C.; Liu, J.; Pang, X.; Gao, X.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *156*, 73.
30. Li, B.; Ma, W.; Liu, J.; Zuo, S.; Li, X.; *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *362*, 42.
31. Ghanbari-Siahkali, A.; Philippou, A.; Dwyer, J.; Anderson, M. W.; *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, *192*, 57.
32. Braga, P. R. S.; Costa, A. A.; de Freitas, E. F.; Rocha, R. O.; de Macedo, J. L.; Araujo, A. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *J. Mol. Catal. A Chem.* **2012**, *358*, 99.
33. Jin, H.; Yi, X.; Sun, X.; Qiu, B.; Fang, W.; Weng, W.; Wan, H.; *Fuel* **2010**, *89*, 1953.
34. Rafiee, E.; Shahbazi, F.; *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *250*, 57.
35. Mukai, S. R.; Lin, L.; Masuda, T.; Hashimoto, K.; *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 799.
36. Pamin, K.; Kubacka, A.; Olejniczak, Z.; Haber, J.; Sulikowski, B.; *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, *194*, 137.
37. Sulikowski, B.; Haber, J.; Kubacka, A.; Pamin, K.; Olejniczak, Z.; Ptaszyński, J.; *Catal. Letters* **1996**, *39*, 27.
38. Mukai, S. R.; Shimoda, M.; Lin, L.; Tamon, H.; Masuda, T.; *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *256*, 107.
39. Bajaj, S. D.; Mahodaya, O. A.; Tekade, P. V.; *Pharm. Chem. J.* **2015**, *48*, 679.
40. Alvim, H. G. O.; De Lima, T. B.; De Oliveira, H. C. B.; Gozzo, F. C.; De Macedo, J. L.; Abdelnur, P. V.; Silva, W. A.; Neto, B. A. D.; *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1420.
41. Zendejdel, M.; Mobinikhaledi, A.; Asgari, A.; *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2008**, *60*, 353.
42. Moosavifar, M.; *Comptes Rendus Chim.* **2012**, *15*, 444.
43. Rani, V. R.; Srinivas, N.; Kishan, M. R.; Kulkarni, S. J.; Raghavan, K. V.; *Green Chem.* **2001**, *3*, 305.
44. Otera, J.; Nishikido, J. *Esterification. Methods, Reactions, and Applications.*; 2nd Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2010.
45. Taylor, D.; McMonagle, J.; Moffat, J.; *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, *108*, 278.
46. Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green chemistry: theory and practice*; Oxford University Press, 2000.
47. Liu, K.; Tong, Z.; Liu, L.; Feng, X.; *J. Memb. Sci.* **2005**, *256*, 193.
48. Dash, S. S.; Parida, K. M.; *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, *266*, 88.
49. Dömling, A.; *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 17–89.
50. Alvim, H. G. O.; Lima, T. B.; de Oliveira, A. L.; de Oliveira, H. C. B.; Silva, F. M.; Gozzo, F. C.; Souza, R. Y.; da Silva, W. A.; Neto, B. A. D.; *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 3383.

51. Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; *RSC Adv.* **2012**, 2, 16.
52. Alvim, H. G. O.; da Silva Júnior, E. N.; Neto, B. A. D.; *RSC Adv.* **2014**, 4, 54282.
53. Gong, K.; Wang, H.; Wang, S.; Ren, X.; *Tetrahedron* **2015**, 71, 4830.
54. Khan, K.; Siddiqui, Z. N.; *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* **2015**, 146, 2097.
55. Ramos, L. M.; Ponce De Leon Y Tobio, A. Y.; Dos Santos, M. R.; De Oliveira, H. C. B.; Gomes, A. F.; Gozzo, F. C.; De Oliveira, A. L.; Neto, B. A. D.; *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 10184.
56. Zhang, Y.; Wang, B.; Zhang, X.; Huang, J.; Liu, C.; *Molecules* **2015**, 20, 3811.
57. Narkhede, N.; Patel, A.; *J. Porous Mater.* **2014**, 21, 579.
58. Ramos, L. M.; Guido, B. C.; Nobrega, C. C.; Corrêa, J. R.; Silva, R. G.; de Oliveira, H. C. B.; Gomes, A. F.; Gozzo, F. C.; Neto, B. A. D.; *Chem. - A Eur. J.* **2013**, 19, 4156.
59. Silaghi, M. C.; Chizallet, C.; Raybaud, P.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, 191, 82.
60. Madhusudhan, P. R.; Wolfson, A.; Kababya, S.; Vega, S.; Landau, M. V.; *J. Catal.* **2005**, 232, 210.
61. Klug, P. H.; Alexander, E. L. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*; John Wiley & Sons, INC.: New York, 1962.
62. Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R.; *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 207.
63. Caliman, E.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Garcia, F. A. C.; de Macedo, J. L.; Almeida, L. S.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, 132, 103.
64. Miyaji, A.; Echizen, T.; Nagata, K.; Yoshinaga, Y.; Okuhara, T.; *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, 201, 145.
65. Chen, G.; Li, J.; Yang, X.; Wu, Y.; *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, 310, 16.
66. Dias, J. A.; Osegovic, J. P.; Drago, R. S.; *J. Catal.* **1999**, 183, 83.
67. Oliveira, C. F.; Dezaneti, L. M.; Garcia, F. A. C.; de Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Alvim, K. S. P.; *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, 372, 153.
68. Dogan, F.; Hammond, K. D.; Tompsett, G. A.; Huo, H.; Conner, W. C.; Auerbach, S. M.; Grey, C. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11062.
69. Yan, Z.; Ma, D.; Zhuang, J.; Liu, X.; Liu, X.; Han, X.; Bao, X.; Chang, F.; Xu, L.; Liu, Z.; *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, 194, 153.
70. Richards, R. Richards, R., Ed.; Taylor & Francis Group: Boca Raton London New York, 2006; pp. 128–130.
71. Lowell, S.; Shields, J. E. In *Powder Surface Area and Porosity*; Scarlett, B., Ed.; Chapman and Hall Ltd: New York, 1984; pp. 14–28.
72. Oyinade, A.; Kovo, A. S.; Hill, P.; *Adv. Powder Technol.* **2016**, 27, 750.
73. Costa, A. A.; Wilson, W. B.; Wang, H.; Campiglia, A. D.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 149, 186.
74. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L. de; Parente, V. C. I.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, 355, 139.
75. Ghesti, G. F.; de Macedo, J. L.; Braga, V. S.; de Souza, A. T. C. P.; Parente, V. C. I.; Figuerêdo, E. S.; Resck, I. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, 83, 597.
76. Kamiya, Y. *Comprehensive Inorganic Chemistry II*; Elsevier, 2013.

77. Izumi, Y.; Matsuo, K.; Urabe, K.; *J. Mol. Catal.* **1983**, *18*, 299.
78. Misono, M. In *Heterogeneous Catalysis of Mixed Oxides Perovskite and Heteropoly Catalysts*; 2013; pp. 97–155.
79. Mistry, S. R.; Joshi, R. S.; Sahoo, S. K.; Maheria, K. C.; *Catal. Letters* **2011**, *141*, 1541.
80. Qiu, Y.; Sun, H.; Ma, Z.; Xia, W. ;*J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, *392*, 76.
81. Cardoso Oliveira da Silva, G. Utilização de MOFs (Metal Organics Frameworks) Baseadas em Íons  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  como Catalisadores Heterogêneos para Reação de Biginelli, Universidade de Brasília, 2014.
82. Saikia, M.; Bhuyan, D.; Saikia, L.; *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, 31.

## **6. *ANEXOS***

---

## *ANEXO I*

*Parâmetros texturais.*

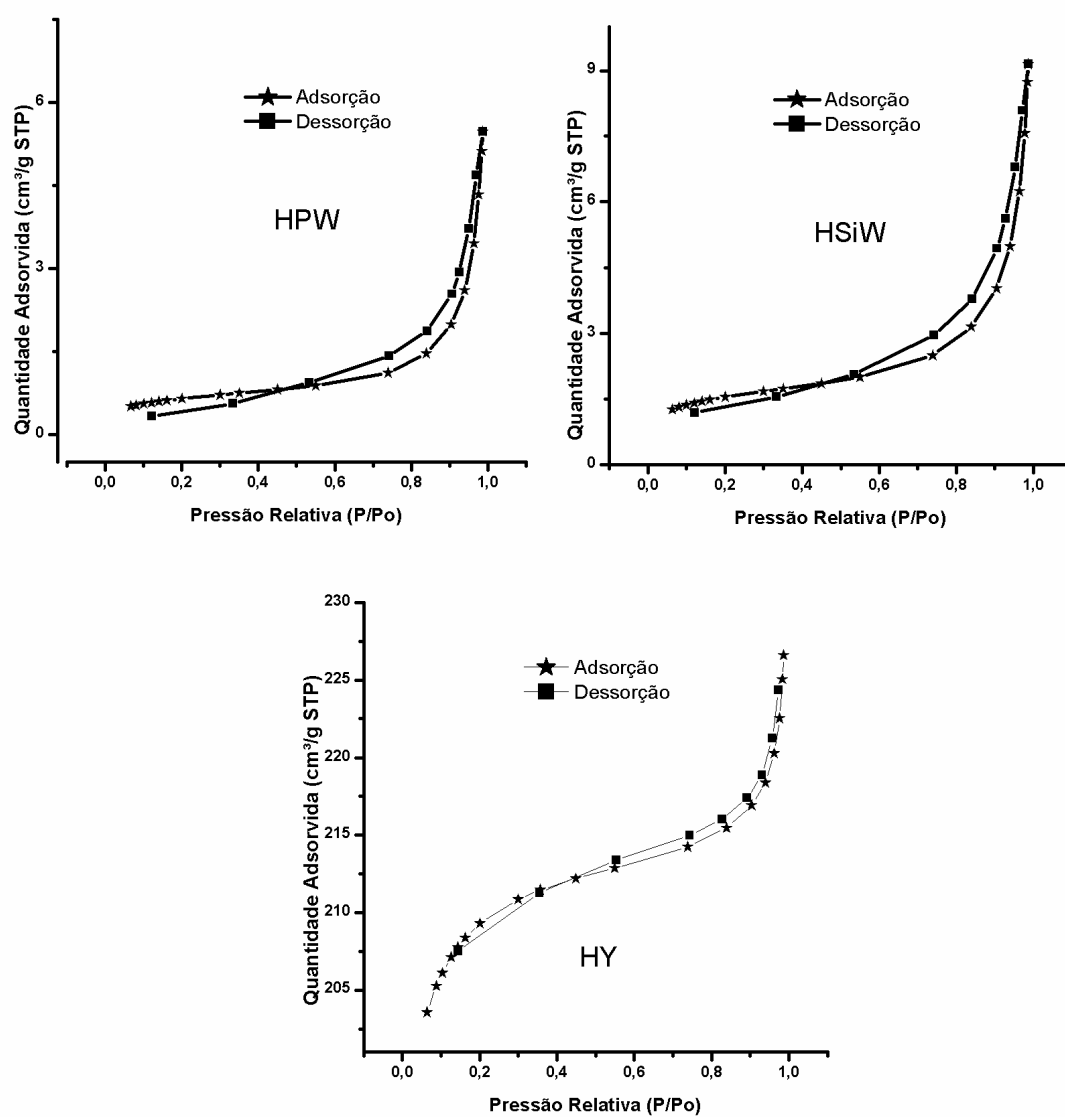
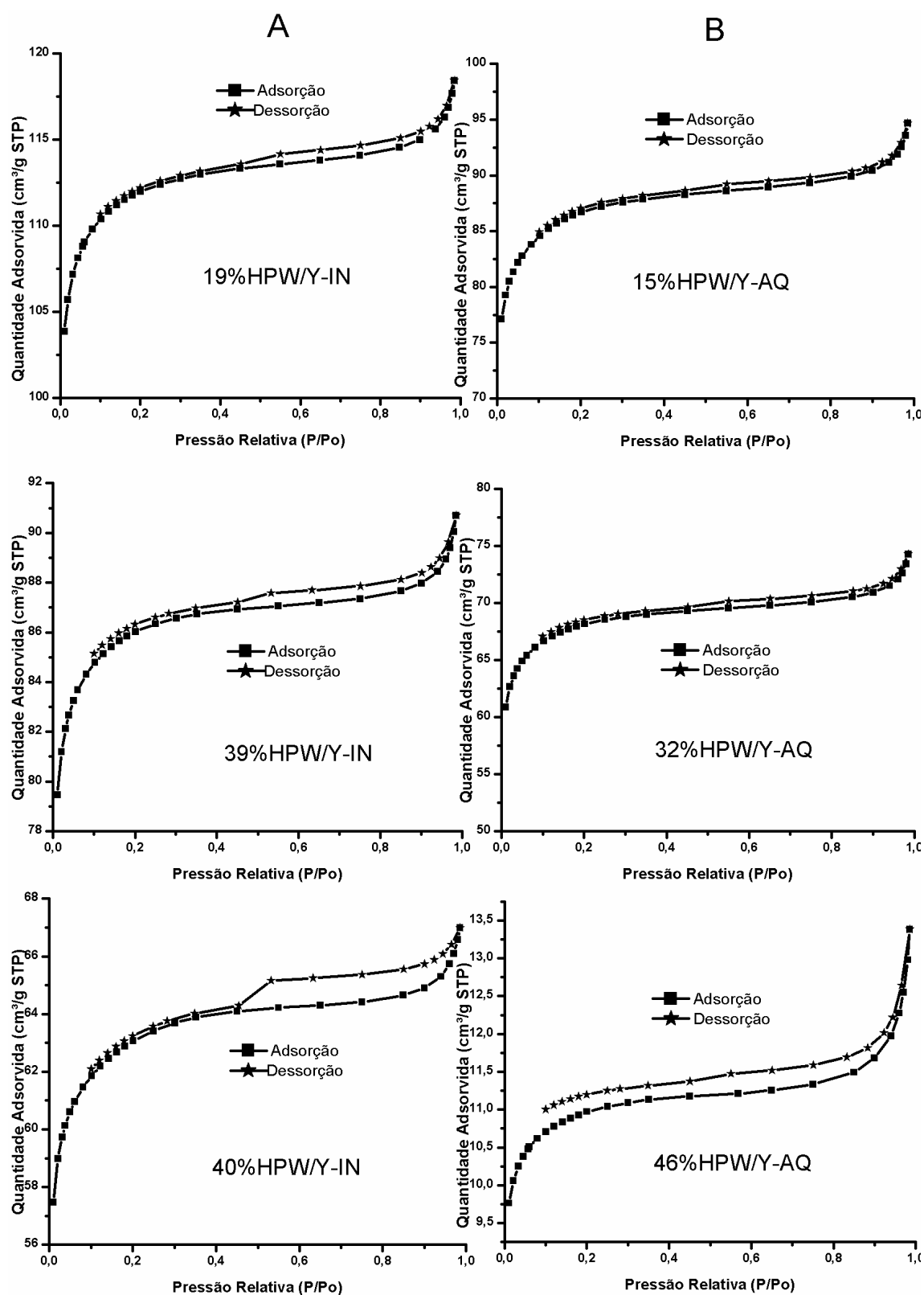
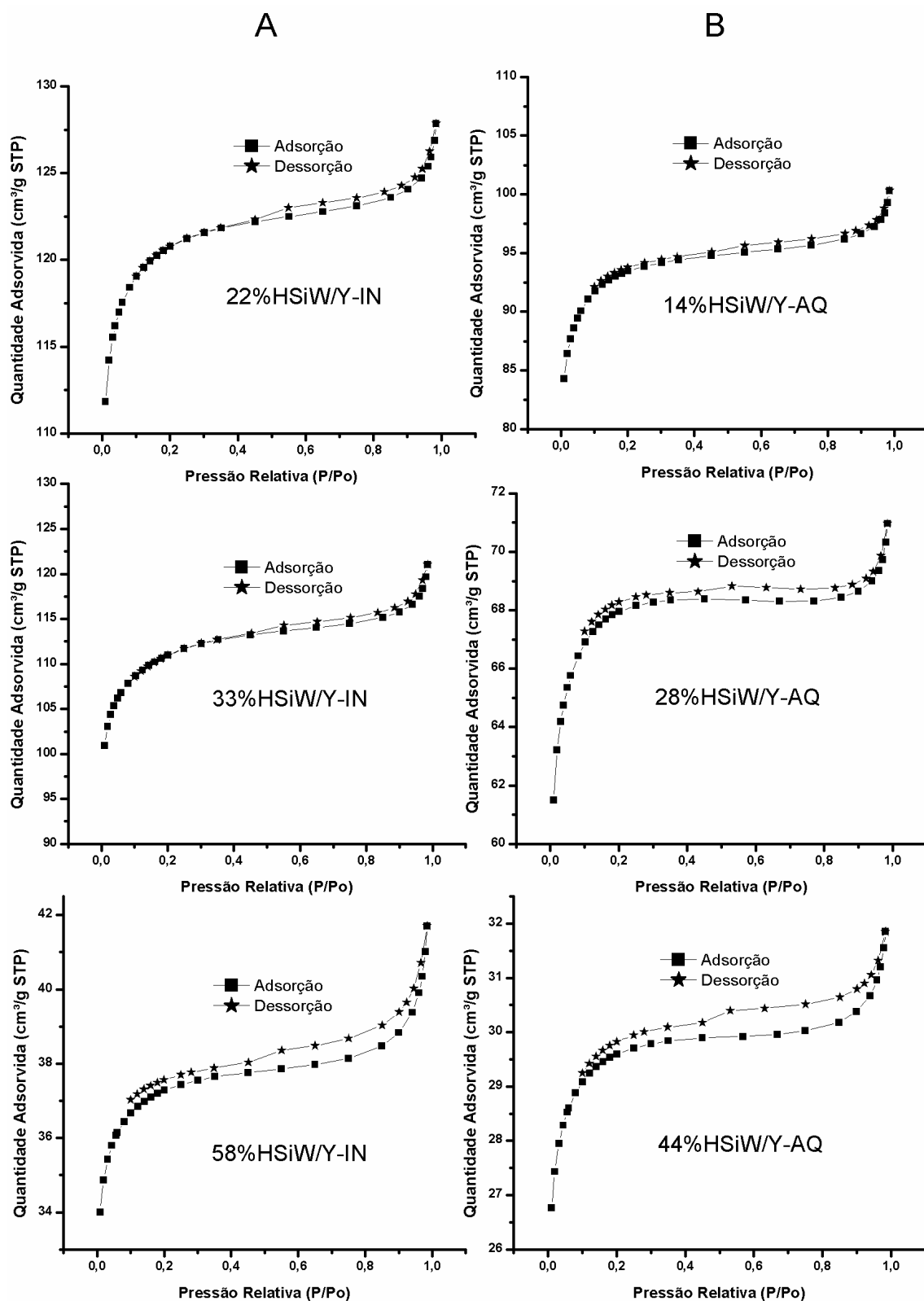


Figura 24. Isotherma dos materiais de partida: HPW, HSiW e HY.

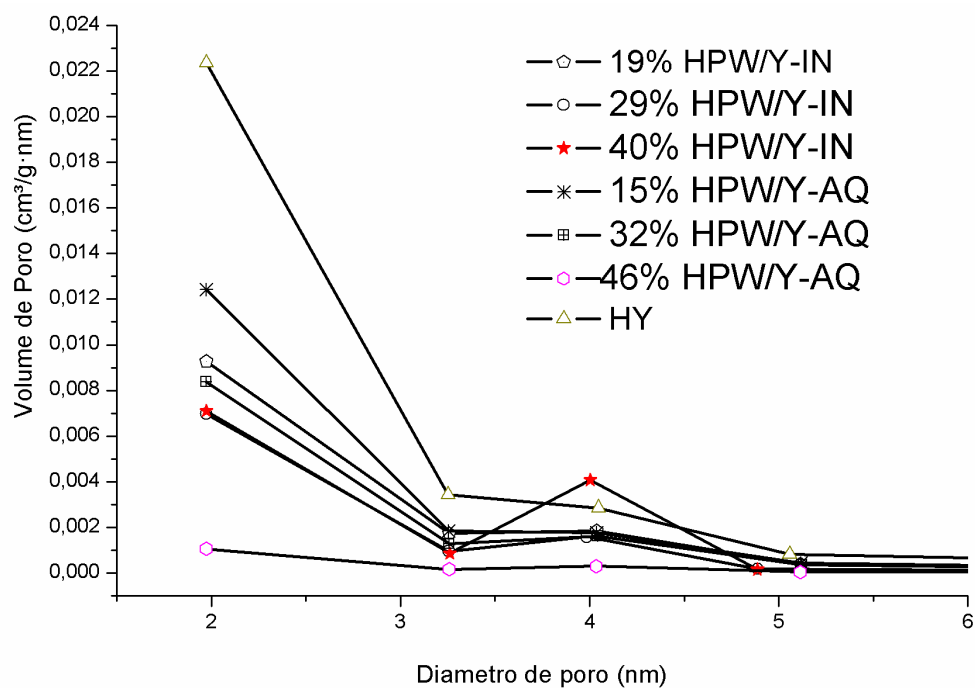


**Figura 25.** Isotherma das amostras suportadas de HPW preparadas por A) impregnação incipiente (IN) e B) aquosa (AQ).

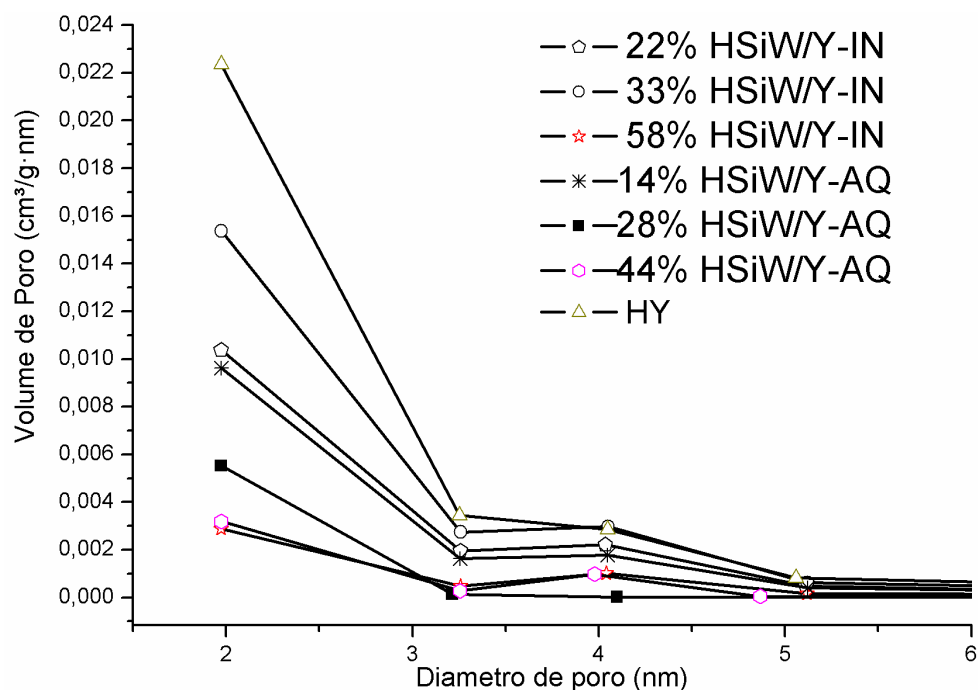




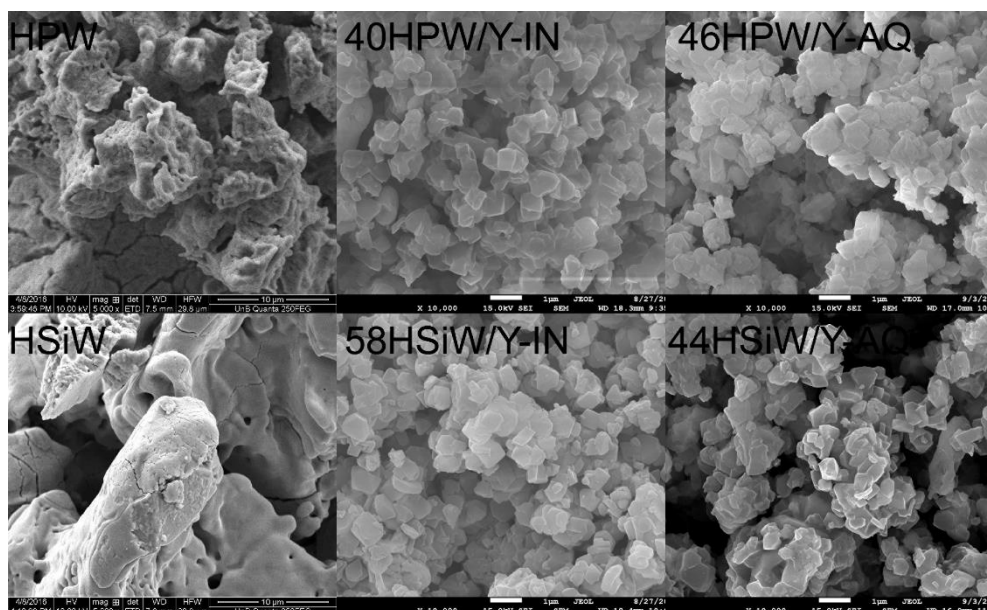
**Figura 26.** Isoterma das amostras suportadas de HSiW preparadas por A) impregnação incipiente (IN) e B) aquosa (AQ).



**Figura 27.** Distribuição de volume de poro (dV/dD) da zeólita Y calcinada e materiais suportados com HPW por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ)



**Figura 28.** Distribuição de volume de poro (dV/dD) da zeólita Y calcinada e materiais suportados com HSiW por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ).



**Figura 29.** Imagens de MEV do HPA (HPW and HSiW) em comparação com os materiais suportados X%HPA/Y por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ).

## *ANEXO II*

Espectro de  $^1\text{H}$  RMN

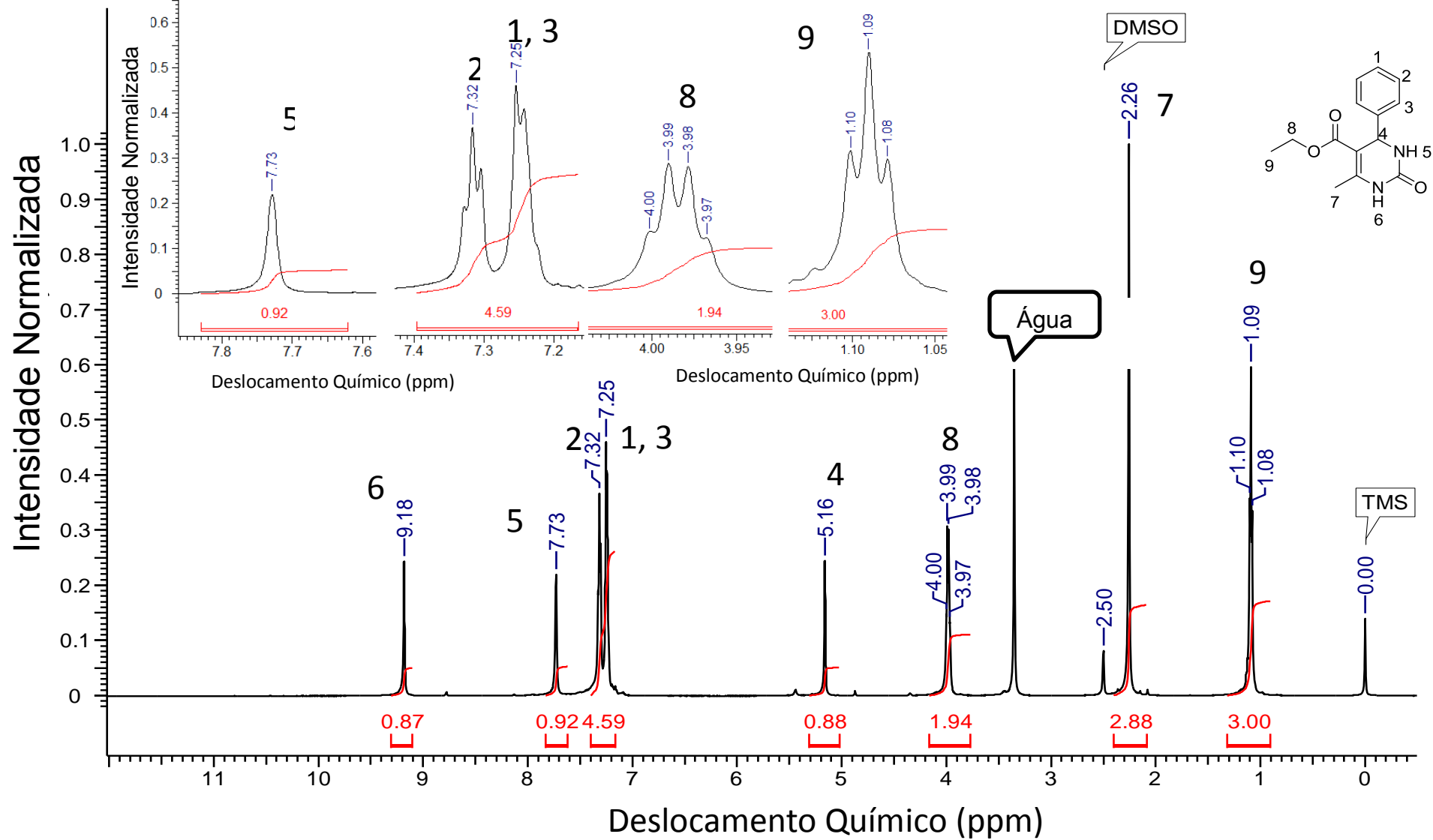


Figura 30. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do composto 3,4-dihidropirimidin-2(1H)-ona.

### *ANEXO III*

Artigo Publicado



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cattod](http://www.elsevier.com/locate/cattod)

# Generation and characterization of catalytically active sites of heteropolyacids on zeolite Y for liquid-phase esterification

Elon F. Freitas, Mateus F. Paiva, Sílvia C.L. Dias\*, José A. Dias\*

Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Asa Norte, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, Caixa Postal 4478, Brasília-DF, 70904-970, Brazil

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 13 May 2016  
Received in revised form 8 July 2016  
Accepted 2 August 2016  
Available online xxx

### Keywords:

Zeolite Y  
Supported heteropolyacid  
12-Tungstophosphoric acid  
12-Tungstosilicic acid  
Acidity  
Esterification

## ABSTRACT

Zeolites and polyoxometalates are catalysts used in important environmental processes and their combination produces a new solid tailoring the advantages of both catalysts. In this work, supported  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  or  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  on zeolite Y was prepared by incipient and aqueous impregnation, which maintained the Keggin structure. The dispersion of  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  or  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  on zeolite Y surface lead to nanocrystals of 5 nm and 23 nm, respectively. Although the crystallinity decreased with HPA loading, the SEM images showed that the original morphology of zeolite Y was conserved and a strong interaction between the solids could be inferred from the MAS NMR spectra. Enhanced formation of secondary mesopores on the zeolite Y structure was related to the partial dealumination process that took place during the impregnation. Heteropolyacid impregnation on zeolite Y resulted on the disappearance of the Lewis sites, because of the interaction with the Keggin anion, thus causing the solid to have predominantly Brønsted type sites. The new sites kept the strengths higher than  $-100 \text{ kJ mol}^{-1}$  with a generally increased number because the individual solids had about the same strength of sites ( $-147 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Higher conversion (77%) for esterification reaction was observed for the samples prepared by incipient impregnation.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Zeolites and polyoxometalates (POM) are important solid acids used in industrial scale processes, which are well correlated to environmental issues [1,2]. For instance, zeolite Y is the main cracking component of FCC catalysts [3], whereas  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  is a very selective catalyst for the hydration of isobutene in mixtures of C4 raffinate to obtain t-butanol [4]. These individual solids can be tuned adequately to produce variable acidity strengths by the fundamental composition of each structure (e.g., Si/Al ratio; counteranion; addenda atom; heteroatom) [1,5]. In addition, a composite material can be produced by the combination of a zeolite with a heteropolyacid (HPA), which combines the advantages of the high acidity of HPA and the regular porous system of zeolites. Thus, different preparation methods have been used to produce such composites.

One of the first general attempts to prepare composites of HPA-HY is the encapsulation of HPA in a method known as “ship in the bottle.” This method consists of the encapsulation of a Keggin anion (c.a. 1.2 nm) into the faujasite supercage, which is, accord-

ing to geometrical considerations, slight larger than the polyanion [6]. Moreover, computer calculations have shown that the Keggin unit of  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  can be fitted in the FAU supercages [6]. Thus, key factors have been noted for the effective encapsulation of the Keggin anion, i.e., the Si/Al ratio and the type and amount of counteranion that occupies the sites brought by the aluminum atoms in zeolite Y [7,8]. These Keggin encapsulated materials have been applied in different catalytic reactions, such as isomerization-disproportionation of m-xylene and esterification of acetic acid with ethanol [6–9].

Other methods have involved the conventional adsorption of HPA on the zeolite Y surface by incipient impregnation or the excess use of different solvents (e.g., water, methanol, ethyl ether). In these cases, higher loadings of HPA could be attained, and activities have been observed for a variety of reactions, such as m-xylene transformation [10], toluene disproportionation and transalkylation with 1,2,4-trimethylbenzene [11], liquid phase esterification [12,13], 4-chlorophenol photocatalytic degradation [14], and photocatalytic degradation of dyes [15]. It should be mentioned that prior dealumination processes were needed to obtain adequate catalysts [10–15].

This research aimed to describe the preparation of supported HPA on zeolite Y catalytic materials, where HPA was either  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  or  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ , by two different methods: incipient

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [scdias@unb.br](mailto:scdias@unb.br) (S.C.L. Dias), [jdias@unb.br](mailto:jdias@unb.br) (J.A. Dias).



and aqueous impregnation. Alterations that would influence the activity in the properties of the catalysts were sought out. The materials were characterized by elemental analysis (X-ray fluorescence by energy dispersion, EDXRF), X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR),  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , and  $^{31}\text{P}$  magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR), low-temperature  $\text{N}_2$  sorption, scanning electron microscopy (SEM), and adsorption microcalorimetry of pyridine.

The prepared catalysts were tested in a model reaction, i.e., esterification of *n*-butanol with acetic acid. The product, *n*-butyl acetate, is an important ester in industry, which is used as solvent for resins, polymers, oils, and cellulose nitrate. In addition, it is used as a synthetic fruit flavoring in foods because it is found in many types of fruits [16,17]. Butyl ester production is frequently achieved by the respective esterification using homogeneous Brønsted acid catalysts (e.g., sulfuric acid) under reflux conditions. Because using liquid mineral acid as the catalyst requires an additional neutralization step, this contributes to degradation and compromises the reutilization of the catalyst, as well as leads to chemical waste formation [18,19]. Thus, the use of heterogeneous catalysts is essential to develop a more environmentally friendly process.

## 2. Experimental

### 2.1. Preparation of catalysts

Before utilization, in order to obtain the protonic form (HY),  $\text{NH}_4\text{-Y}$  zeolite from Zeolyst (CBV 300,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio = 5.1) was calcined at  $550^\circ\text{C}$  for 8 h [20]. Two methods of impregnation were used: aqueous (AQ) and incipient (IN). For the aqueous method, 1 g of HY was added to 10 mL of a  $0.1\text{ mol L}^{-1}$  HCl (Vetec, 37%) solution containing the desired amount of HPA ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  – HPW or  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  – HSiW, Aldrich, >99.9%). The suspension was kept under stirring at  $150^\circ\text{C}$  until complete solvent evaporation. Materials with three different loadings of HPA (15, 30, and 45 wt.%) were prepared and treated in a muffle furnace at  $300^\circ\text{C}$  for 4 h and subsequently denoted as X%HPA/Y-AQ [21]. For the incipient method, 0.32 mL of each HPA, at the respective loading, in  $0.1\text{ mol L}^{-1}$  HCl solution was added to HY under stirring. Each solid was dried in vacuum (Buchi Rotavapor RE120) at  $80^\circ\text{C}$  for 4 h [22]. Materials with three different amounts of HPA (at about the same concentration as the aqueous preparation) were prepared and treated in a muffle furnace at  $300^\circ\text{C}$  for 4 h and subsequently denoted as X%HPA/Y-IN. The X% of supported HPA represents the actual values obtained by EDXRF measurements.

### 2.2. Characterization of catalysts

The actual amounts of supported HPA on HY samples were obtained by elemental analysis in an EDXRF spectrometer from Shimadzu (model EDX 720). The X-ray target was rhodium (Rh). The samples were prepared with polypropylene film and analyzed in vacuum to determine the quantity of HPA by tungsten elemental analysis. Analytical curves were produced using  $\text{WO}_3$  and boric acid ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) as the standard and diluent, respectively.

XRD patterns were obtained with a Bruker powder diffractometer (model D8 Focus,  $\theta$ - $2\theta$ ) with radiation from a copper tube ( $K\alpha = 1.5406\text{ \AA}$ ), operating at 40 kV and 30 mA. The scanning rate used was  $1^\circ\text{ min}^{-1}$  in the region of  $2\theta$  from  $1.5$  to  $50^\circ$  at increments of  $0.05^\circ$  for all samples. To determine the variation of the zeolite crystallinity by XRD ( $\%C_{\text{XRD}}$ , Eq. (1)) with HPA impregnations, the following reflections were used according to ASTM D 3906-80 [23]: (311), (511), (333), (440), (533), (642), (822), (660), (555), (751), and (664).

$$\%C = \Sigma I_a / \Sigma I_r \quad (1)$$

where  $\Sigma I_a$  is the sum of the intensities of the main signals of the sample, and  $\Sigma I_r$  is the sum of the signal intensities of the major peaks from the pattern. The diffractograms were first normalized to the peak at  $2\theta = 44.7^\circ$  from Al (aluminum holder was used as the reference), and the sum of the intensities was normalized for 1 g of the sample.

Infrared spectra were obtained on a Thermo Nicolet FT-IR Spectrometer 6700. Samples were diluted in KBr at a ratio of 1:100 (sample/KBr). The type of sites generated on the catalytic materials was obtained by the following experiment. The materials were placed in alumina crucibles with a capacity of approximately 20 mg. Each crucible containing a sample was placed into a porcelain boat, which was inserted into a tubular furnace. The samples within the tubular furnace were subjected to a  $\text{N}_2$  gas flow of  $100\text{ mL min}^{-1}$  for 1 h at  $300^\circ\text{C}$  in order to dry and remove any physisorbed molecules on the materials. Subsequently, the furnace temperature was decreased to  $150^\circ\text{C}$ , and the  $\text{N}_2$  flow was switched to pass through a vessel containing liquid pyridine. After 1.5 h, the flow passing pyridine was stopped, and  $\text{N}_2$  flow was switched back to pass only through the samples. This last step was maintained for 1 h at  $150^\circ\text{C}$  to remove any physically adsorbed pyridine on the surface of the materials. The samples with chemisorbed pyridine were immediately transferred to a glove box ( $\text{N}_2$ ) to prepare the KBr pellets (10%) and to further obtain FT-IR spectra. All acquisitions were performed at room temperature, with 128 scans and a resolution of  $4\text{ cm}^{-1}$ .

Magic angle spinning solid state nuclear magnetic resonance (MAS NMR) was used to characterize the synthesized materials. The spectra were obtained on a Bruker Avance III HD, Ascend (600 MHz for  $^1\text{H}$ ) at 14.1 T. A 4 mm CP/MAS probe was used with samples packed in a zirconia rotor. The following specific conditions for each nucleus were utilized for the MAS NMR experiments: i)  $^{27}\text{Al}$  (156.4 MHz) at a spin rate of 10 kHz, pulse duration of  $0.4\text{ }\mu\text{s}$  with an interval of 1 s and 256 acquisitions in each spectrum. The reference used ( $\delta = 0\text{ ppm}$ ) was hexaaquaaluminum(III) trichloride ( $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ); ii)  $^{29}\text{Si}$  (119.3 MHz) at a rate of 10 kHz, pulse duration of  $4.25\text{ }\mu\text{s}$  with 20 s interval between pulses and 1024 acquisitions. The reference used ( $\delta = 0\text{ ppm}$ ) was TMS ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ); iii)  $^{31}\text{P}$  (243.1 MHz) at a rate of 10 kHz, pulse duration of  $4.75\text{ }\mu\text{s}$  with 10 s interval between pulses and up to 512 acquisitions. The reference used was  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $\delta = 0.9\text{ ppm}$ , relative to 85% phosphoric acid, which is 0 ppm). The spectra were corrected to be referenced to  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

The textural parameters, such as specific area, average pore diameter, and pore volume, were obtained through gaseous  $\text{N}_2$  physisorption at  $-196^\circ\text{C}$  in an Accelerated Surface Area and Porosimetry System (ASAP 2020C) from Micromeritics. Prior to the analysis, approximately 0.4 g of catalyst was treated for 12 h at  $200^\circ\text{C}$  under vacuum. The calculation of the specific surface area was carried out from the adsorption isotherm using the method of Brunauer-Emmett-Teller (BET) in the relative pressure range of  $P/P_0 = 0.01 - 0.20$ . Using the same isotherm and applying the method of Barrett-Joyner-Halenda (BJH), the mesoporous specific area was determined, whereas the micropore area was obtained by the t-plot method.

Liquid phase microcalorimetric of pyridine in cyclohexane slurries were used to calculate the acidity of the prepared materials. For the calcined samples ( $300^\circ\text{C}$ ) of supported HPA on zeolite Y, a diluted pyridine solution in cyclohexane was added to the solid slurry in anhydrous cyclohexane, and the amount of the heat evolved was determined. Samples (0.5 g) of X%HPA/Y-IN or AQ were weighed and transferred to an isothermal calorimetric cell, followed by the addition of 25 mL of anhydrous cyclohexane. A calibrated gas tight syringe (Hamilton, 5 mL) was filled with standardized pyridine solution in cyclohexane (e.g.,  $0.1\text{ mol L}^{-1}$ ). These operations were carried out in a dry nitrogen atmosphere



glove box. Next, both systems (cell and syringe) were inserted into the calorimeter holder, which was immersed in a thermal bath regulated at 28.0000 °C. The calorimeter (model ISC 4300 from Calorimetry Sciences Corporation) was coupled to a computer, and the experiment proceeded according to the provided software. The addition of the pyridine solution was done incrementally. The equivalent energy of the system was obtained by a calibration curve performed after each titration. The heat of diluted pyridine added to cyclohexane was measured separately and considered negligible.

To verify the stability of the catalysts in the presence of butanol, leaching tests were carried out. A known amount of each catalyst (e.g., 0.1 g) was added to a round bottom flask containing 50 mL of butanol; the slurry was stirred, and aliquots of the solution were taken out with a syringe connected to a filter (13 mm, 0.45 µm) for 90 min (every 10 min). A 1 cm (0.5 mL) quartz cuvette and a Beckman DU-650 UV–vis spectrophotometer at a wavelength of 263–265 nm (maximum of the Keggin HPA absorption band) were used. Free HPA concentration was obtained using the following analytical curves in butanol (Eqs. (2) and (3)) within the range from  $3.5 \times 10^{-6}$  up to  $3.5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, which were able to detect a minimum of 3 ppm of HPA in solution:

$$\text{Absorbance} = 4.3229 \times 10^4 [\text{HPW}] + 0.0254; R^2 = 0.998 \quad (2)$$

$$\text{Absorbance} = 3.7239 \times 10^4 [\text{HSiW}] + 0.0286; R^2 = 0.998 \quad (3)$$

### 2.3. Catalytic tests

The reaction experiment was performed in 5 mL microreactors using 10% (wt./wt.) catalyst in relation to acetic acid (limiting reactant). The catalysts were treated at 300 °C before reaction. A glove box containing N<sub>2</sub> was used to load the reagents (*n*-butanol and acetic acid) and the catalysts into the microreactor. The molar ratio of acetic acid to *n*-butanol was 1:2. The microreactor was capped and immersed in silicone oil, and the mixture was kept under magnetic stirring (400 rpm) at 100 °C for 1 h. For separation of the liquid phase and the catalyst, a centrifuge was used, and the liquid phase was analyzed by gas chromatography (GC-17A Shimadzu with a FID detector). The column used was a Perkin Elmer Elite-WAX, with L = 30 m, ID = 0.32 mm, and DF = 0.5 µm. The selectivity was 100% for butyl acetate in all cases. The yield was obtained by the integration of the peak area of butyl acetate, followed by calculation from its standard analytical curve. The reutilization study was done under similar experimental conditions, but using 50 mL glass round-bottom flask at 100 °C under reflux conditions. The catalyst was recovered by rotary evaporation of the solution and dried at about 120 °C from run to run (up to three).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Fundamental and structural properties

Elemental analyses were performed in the materials to ensure the successful loadings of HPA (Table 1). The actual values were reasonably close to the nominal ones. The main difference can be attributed to the diverse hydration degrees of the starting materials, which caused uncertainty in the theoretical molar mass of the weighted solids. Thus, the notation in this work used the actual value of HPA, unless otherwise stated.

X-ray diffraction was used to determine the preservation of the zeolite structure by analyzing the variation of the reflection intensities and possible appearance of the HPA crystalline phase. Fig. 1A shows the XRD patterns of samples with HPW, and Fig. 1B shows that of samples with HSiW. It was observed that by increasing the amount of supported HPA, there was a gradual decrease in the intensity of the zeolite Y peaks, independent of the preparation method. HPW did not show its characteristic peaks, except

**Table 1**

Nominal and actual loadings obtained by EDXRF of HPA on zeolite Y from incipient (IN) and aqueous (AQ) impregnation methods.

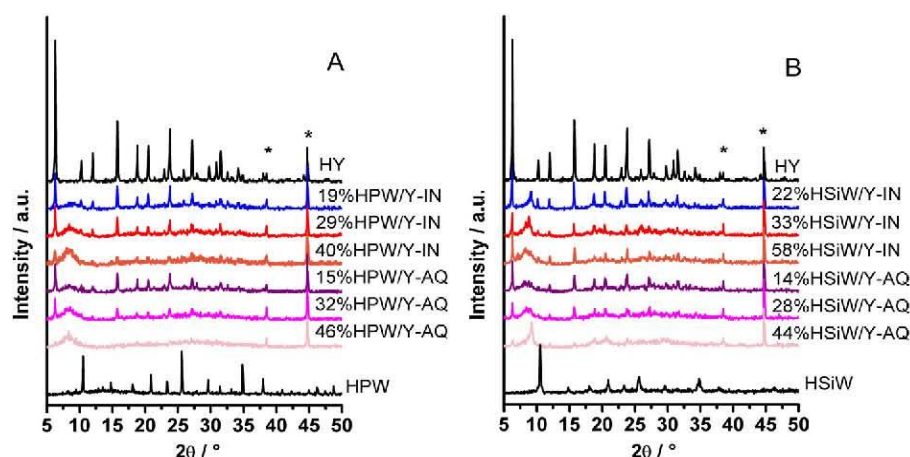
Catalyst	Loading (wt.%)		
	Nominal	Actual	
		IN	AQ
HPW/Y	15	19	15
	30	29	32
	45	40	46
HSiW/Y	15	22	14
	30	33	28
	45	58	44

for a large peak at  $2\theta = 8^\circ$ , whereas for HSiW, reflections between  $7^\circ < 2\theta < 10^\circ$  were observed [18]. The large reflection for HPW can be assigned to the presence of hydrated HPW polyanions either as isolated molecular moieties or small crystals containing a few Keggin units [24]. The average crystalline domain can be calculated by Scherrer's equation [25], which gave a size of 5 nm for HPW. For HSiW, the same calculation gave domain sizes of approximately 23 nm. Compared to the crystallites of pure HPW and HSiW (68 and 21 nm, respectively), the supported materials were formed by the deposition of small nanoclusters of a few Keggin units and deposition of nanocrystals on the surface of zeolite Y for HPW and HSiW, respectively.

It is known from the literature that hydrothermal treatment of zeolites and exposure to acidic aqueous solutions can cause the removal of Al from the framework, depending on the structure and the Si/Al ratio of the sample, and may even cause a collapse of the crystal lattice. Aluminum tetrahedral framework generates EFAL species (extra framework aluminum) [26], and the higher the acidity of the medium in which the zeolite is exposed to is, the higher the structural damage. Actually, the decrease in XRD intensity may be due to the loss in the crystallinity of the materials. Thus, the relative crystallinity was calculated for the supported samples (Table 2) in relation to the parent zeolite HY using XRD and N<sub>2</sub> physisorption methods [23]. Increasing the loadings of HPA caused a diminished crystallinity with a non-linear trend, according to both methods. The supported samples with HPW were less crystalline than those with HSiW, which can be accounted for by the higher acidity of HPW. Higher crystallinity results were obtained for the incipient impregnation method regardless of the method of calculation. Nonetheless, it is important to note that the conditions of impregnation are important for keeping the Keggin structure intact and leading to the highest acidity of HPA on zeolite Y (vide further discussions).

The FT-IR spectra of impregnated HPA samples (Fig. 2) were obtained to verify the presence of structural zeolite Y and fingerprint bands of HPW and HSiW. Based on the Keggin structure, there are four types of oxygen that provide four characteristic fingerprint bands in the spectrum range of 1100–700 cm<sup>-1</sup> [27]. The main bands of zeolite Y were located at 1030 cm<sup>-1</sup> and 794 cm<sup>-1</sup> (internal stretching vibrations of TO<sub>4</sub> tetrahedra), 1147 cm<sup>-1</sup> (stretching vibrations of connections between tetrahedra), 582 cm<sup>-1</sup> (vibrations of the double C<sub>6</sub> rings), and 457 cm<sup>-1</sup> (vibration of T–O bonding) [1]. Strong absorption bands of the zeolite structure were seen in the same region as the Keggin ones. However, for supported HPW (Fig. 2A), the presence of the W–O<sub>b</sub>–W band at 890 cm<sup>-1</sup> can be attributed to the Keggin anion on zeolite Y. The other HPW bands (1080, 982, and 789 cm<sup>-1</sup>) were not fully evidenced in the spectra because they overlapped with the zeolite Y bands. For supported HSiW (Fig. 2B), there was a slight variation in the band at 980 cm<sup>-1</sup> (W=O<sub>d</sub>), which appeared as a shoulder at the 1030 cm<sup>-1</sup> band of zeolite Y. The most evident changes were the bands at 920 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{as}$  Si–O) and 780 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{as}$  W–O<sub>c</sub>–W).



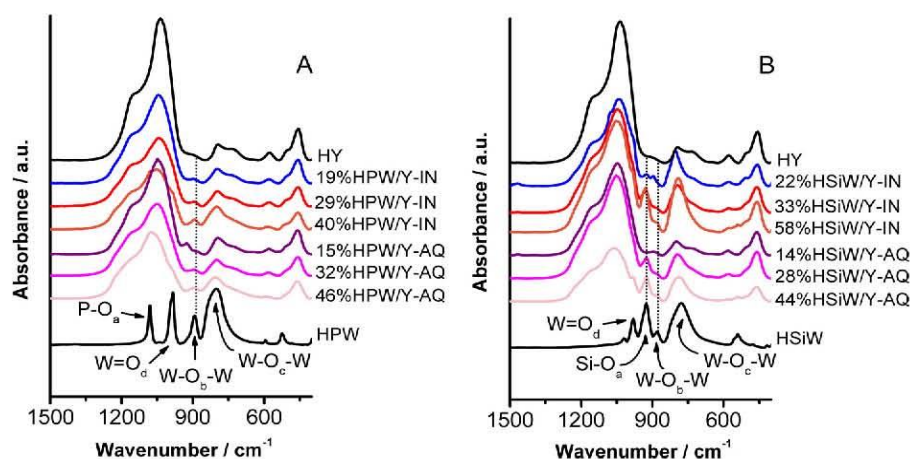


**Fig. 1.** The XRD patterns of calcined zeolite Y; supported HPA prepared by incipient (IN) and aqueous (AQ) impregnation and commercial HPA for A) HPW and B) HSiW. The (\*) denotes peaks related to the aluminum sample holder.

**Table 2**

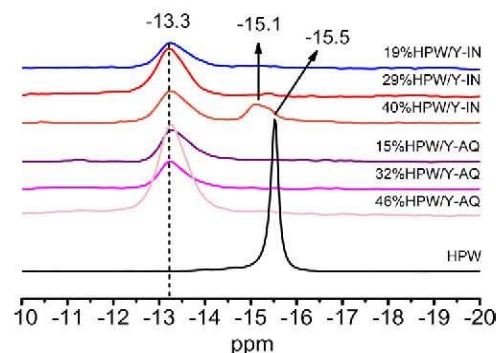
Calculated crystallinities (C) using XRD ( $C_{XRD}$ ) and nitrogen physisorption ( $C_{ADS}$ ) for the supported catalysts prepared by incipient (IN) and aqueous (AQ) impregnation.

IN	$C_{XRD}$ (%)	$C_{ADS}$ (%)	AQ	$C_{XRD}$ (%)	$C_{ADS}$ (%)
19%HPW/Y	38	66	15%HPW/Y	31	49
29%HPW/Y	35	65	32%HPW/Y	22	48
40%HPW/Y	26	58	46%HPW/Y	18	11
22%HSiW/Y	56	80	14%HSiW/Y	34	50
33%HSiW/Y	30	72	28%HSiW/Y	33	44
58%HSiW/Y	26	44	44%HSiW/Y	22	25



**Fig. 2.** The FT-IR spectra of calcined zeolite Y; supported HPA prepared by incipient (IN) and aqueous (AQ) impregnation and commercial HPA for A) HPW and B) HSiW.

The MAS NMR spectra allowed for investigating the chemical environments of  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , and  $^{31}\text{P}$  atoms on the solids. Integrations of solid state  $^{31}\text{P}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR may confirm the presence of the Keggin anion. The  $^{31}\text{P}$  spectrum of pure HPW (Fig. 3) showed a signal at  $-15.5$  ppm, and this chemical shift may range from  $-11$  to  $-16$  ppm according to different hydration degrees of HPW (anhydrous and hydrated forms, respectively) [28–30]. The spectra of supported samples presented two signals. It has been reported [31] that the chemical signal related to the  $^{31}\text{P}$  environment of HPW shifted to more positive values (low field) due to the interaction of the Keggin anion and the support. This pattern of behavior has been widely discussed in the literature for HPW supported on silica, alumina, zirconia, and niobia [28–30]. Thus, the signal around  $-13.3$  ppm was related to HPW that interacted more strongly with the support, whereas the signal at  $-15.1$  ppm was attributed to



**Fig. 3.** The  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectra of supported HPW prepared by incipient (IN), aqueous (AQ) impregnation and commercial HPW.



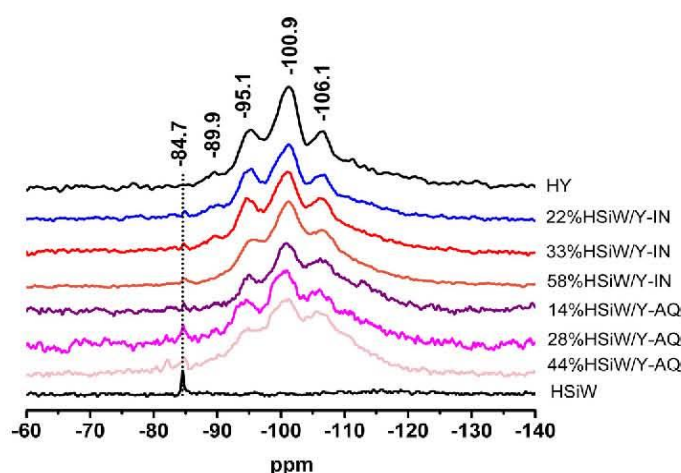


Fig. 4. The  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of supported HSiW prepared by incipient (IN) and aqueous (AQ) impregnation, as well as of zeolite HY and commercial HSiW.

HPW that interacted more weakly. Therefore, the presence of HPW supported on zeolite Y was confirmed.

For samples containing HSiW,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR (Fig. 4) confirmed the presence of HSiW through the signal at  $-84.7$  ppm [32,33]. In addition, the impregnated samples showed shifts at  $-104.8$ ,  $-99.1$ ,  $-93.9$ , and  $-89.7$  ppm related to the chemical environments  $Q^4$ ,  $Q^3$ ,  $Q^2$ , and  $Q^1$  of zeolite Y, respectively, according to the literature [1,34]. Other small signals between  $-115$  to  $-108$  ppm were observed, which probably corresponded to amorphous silica formed during the acid solution impregnation processes [31,35]. The most intense signal for supported HSiW samples corresponded to the  $Q^3$  environment (i.e., 1 Al coordinated to Si-O). The dominant signals in the parent HY are  $-100.9$  and  $-95.1$  ppm, relative to the  $Q^3$  and  $Q^2$  environments, respectively [34]. Thus, the original  $Q^3$  environment of zeolite Y was maintained for supported HSiW.

The  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra (Fig. S1) indicated the presence of two types of Al environments:  $\text{Al}_{\text{td}}$  (tetrahedral) and  $\text{Al}_o$  (octahedral). The splitting of the signal at approximately 0 ppm (i.e.,  $\text{Al}_o$ ) indicated different hexacoordinated aluminum species in the structure. According to the crystallinity loss from the XRD results, some of the original bonds on the zeolite Y structure were broken, thus causing positional exchanges of Al atoms in the lattice. The  $\text{Al}_{\text{td}}$  atoms are connected in bridges to silicon through oxygen atoms, which belong to the crystal lattice. The impregnation of HPA caused a partial breakage of these connections, resulting in the formation of extra framework aluminum species (EFAL). Thus, the  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR data demonstrated the existence of these two chemical environments and that increasing the amount of impregnated HPA decreased both Al chemical environments signals. Indeed, the signal related to  $\text{Al}_{\text{td}}$  (60 ppm) decreased proportionally faster than the signals at  $\text{Al}_o$  (0 ppm). This relationship can be obtained by the integration and calculation of the area ratios  $\text{Al}_{\text{td}}/\text{Al}_o$ . It is noteworthy that the lowest values for  $\text{Al}_{\text{td}}$  at 40% and 52% were reached by 46%HPW/Y-AQ and 44%HSiW/Y-AQ, respectively. The removal of Al from the framework was also confirmed by calculation of the Si/Al framework ratios, which were obtained by the deconvolution of the  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra (Figs. S2 and S3) using the Lowenstein equation [1]. The highest removal of  $\text{Al}_{\text{td}}$  was observed for aqueous HPW impregnation due to its high acidity compared to HSiW (Table S1). Generally, in relation to the impregnation method, the incipient impregnation caused a lesser change in the Si/Al ratio compared to zeolite HY (Si/Al = 2.5). These results corroborated the crystallinity losses.

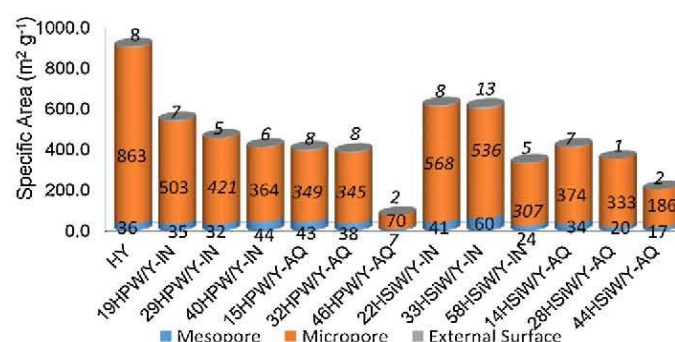


Fig. 5. Distributions of specific surface areas of the supported HPA/Y catalysts.

### 3.2. Textural and morphological properties

Fig. S4 shows the  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms of zeolite HY, HPW, and HSiW. The displayed experimental curves combined the isotherms of type II and IV for HPA (HPW and HSiW), whereas a combination of type I and IV were achieved for zeolite Y [36,37]. Isotherms of type II observed for HPA denote macroporous or non-porous solids, where the predominant adsorption processes are the formation of a monolayer at low relative pressures, followed by progressive multilayered condensation as the  $\text{N}_2$  pressure increases. Because a hysteresis was also observed in those curves, some mesoporous presence can be anticipated. A typical type I isotherm is related to microporous solids, where the pore filling occurs without capillary condensation and distinct formation of monolayer coverage. A type IV isotherm is typical of mesoporous materials, which includes capillary condensation at relatively high pressures. Therefore, supported HPA on zeolite Y (Fig. S5 and S6) showed curves well-suited for micropores and mesopores, resulting in a hysteresis of type H4, which is associated with two branches of the isotherm (nearly horizontal and parallel) for a wide range of pressure values. Such behavior is related to non-rigid, narrow slit-shaped pores [36,37].

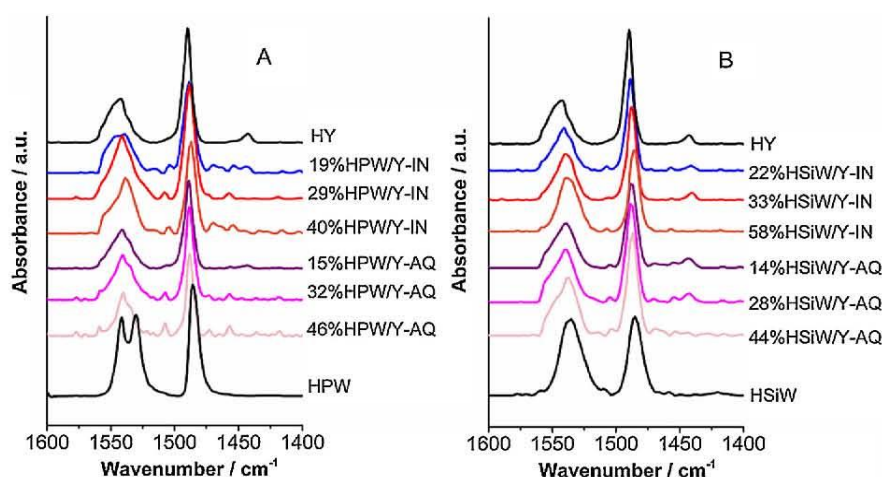
In addition, by fitting the isotherm to different models, it was possible to obtain information about the specific surface area (BET), microporous area (BET minus t-plot), mesoporous area (BJH), external area (t-plot), total area (BET plus BJH), pore volume, and pore distribution (BJH). According to Fig. 5, the incorporation of HPA on zeolite Y caused a decrease in the specific surface area for all loadings. For the 40%HPW/Y-IN sample, an increase of 22% was observed in the mesoporous area (from 36 to 44  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) and a decrease of 58% was observed in the microporous area (from 863 to 364  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ). On the other hand, drastic decreases of the microporous (92%) and mesoporous (81%) area were observed for a similar sample (46%HPW/Y-AQ) impregnated by the aqueous method (from 863 to 70  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ). For supported HSiW, the 33%HPW/Y-IN sample showed a similar trend as HPW. The pore volume distribution of zeolite HY and supported HPA (Figs. S7 and S8) confirmed the formation of secondary mesopores (approximately 4 nm) in those catalysts. For the supported samples, 40%HPW/Y-IN and 33%HSiW/Y-IN showed the highest pore volume distributions.

Scanning electronic microscopy (SEM) results showed no significant difference among the parent zeolite Y and supported materials (Fig. S9), indicating a good dispersion of HPA and the preservation of zeolite Y morphology with consistent hexagonal crystal clusters [38].

### 3.3. Acidity of supported HPA catalysts

The qualification and quantification of parameters related to the acidity of the solid acids can promote the understanding of the cat-





**Fig. 6.** The FT-IR spectra after pyridine gas adsorption on calcined zeolite Y, supported HPA prepared by incipient (IN) and aqueous (AQ) impregnation and commercial HPA for A) HPW and B) HSiW.

**Table 3**

The amount ( $n$ , mmol g<sup>-1</sup>) of sites and average strength ( $\Delta H$ , kJ mol<sup>-1</sup>) of the strongest sites obtained by microcalorimetry of pyridine adsorption for X%HPW/Y-IN and X%HPW/Y-AQ.

Catalyst	Enthalpy <sup>a</sup> , $-\Delta H_1$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Amount, $n_1$ (mmol g <sup>-1</sup> )
HY	143	0.11
HPW	150	0.08
19%HPW/Y-IN	120	0.20
29%HPW/Y-IN	122	0.19
40%HPW/Y-IN	146	0.08
15%HPW/Y-AQ	119	0.05
32%HPW/Y-AQ	123	0.06
46%HPW/Y-AQ	136	0.06

<sup>a</sup> The enthalpy is an average value based on the first additions of pyridine in the titration, using the limiting reagent approximation. The values have a standard deviation of  $\pm 3$  kJ mol<sup>-1</sup>.

alytic activity. The FT-IR spectra of pyridine adsorption indicated the nature of the acid sites. Fig. 6 shows a FT-IR band at 1443 cm<sup>-1</sup> related to the Lewis sites and a band at 1542 cm<sup>-1</sup> related to the Brønsted sites for zeolite Y. The band at 1490 cm<sup>-1</sup> corresponded to a combination of Lewis and Brønsted sites. Lewis sites are addressed as EFAL species or defects (aluminum with a lower coordination number) on the framework species [20,38,39]. The impregnation of HPA on zeolite Y caused the disappearance of the band corresponding to the Lewis sites because of the interaction with the Keggin anion. As known from the literature [29], HPA shows only Brønsted type sites, with absorptions at 1488 and 1542 cm<sup>-1</sup>.

The acid-base properties of zeolite Y can be tailored by supporting HPA, as observed by changing the nature of acid sites. Experimental evidence for new Brønsted sites after impregnation was obtained by careful microcalorimetry. It is important to mention that thermal treatment may affect the acidity of the HPA catalysts [28–30]. In this sense, the choice of calcinations at 300 °C for 4 h was based on preliminary tests of leaching and acidity, which indicated the highest acidity with concomitant lower leaching at those conditions.

The quantification of the acid sites via microcalorimetric titration with pyridine in a cyclohexane slurry revealed the average number and strength of the strongest acid sites of the catalysts prepared by incipient and aqueous impregnation (Tables 3 and 4). This may first be considered as a basic assessment of pyridine in the parent materials (i.e., zeolite HY, HPW, and HSiW). Previous work from our group determined the presence of two types of sites on zeolite Y (Brønsted and Lewis) and Brønsted for HPW

**Table 4**

The amount ( $n$ , mmol g<sup>-1</sup>) of sites and average strength ( $\Delta H$ , kJ mol<sup>-1</sup>) of the strongest sites obtained by microcalorimetry of pyridine adsorption for X%HSiW/Y-IN and X%HSiW/Y-AQ.

Catalyst	Enthalpy <sup>a</sup> , $-\Delta H_1$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Amount, $n_1$ (mmol g <sup>-1</sup> )
HY	143	0.11
HSiW	148	0.12
22%HSiW/Y-IN	115	0.26
33%HSiW/Y-IN	125	0.22
58%HSiW/Y-IN	143	0.14
14%HSiW/Y-AQ	108	0.06
28%HSiW/Y-AQ	123	0.06
44%HSiW/Y-AQ	137	0.05

<sup>a</sup> The enthalpy is an average value based on the first additions of pyridine in the titration, using the limiting reagent approximation. The values have a standard deviation of  $\pm 3$  kJ mol<sup>-1</sup>.

and HSiW [39–41]. Likewise, the present results were consistent with those former studies. The average enthalpies of zeolite HY, HPW, and HSiW were  $-143$ ,  $-150$ , and  $-148$  kJ mol<sup>-1</sup>, respectively, with the number of strongest sites equal to approximately 0.11, 0.08 and 0.12 mmol g<sup>-1</sup>, respectively. Supporting H<sub>3</sub>PW on zeolite Y made the original strong Brønsted sites of HPA weaker, which was expected because part of the protons of H<sub>3</sub>PW reacted with the mostly basic surface sites of zeolite Y causing a leveling effect, as observed for other supports [42,43]. However, the effect in this case was not expected to be so prominent because both solids presented similar acidities. Accordingly, the enthalpies of supported HPA on zeolite Y were higher than  $-100$  kJ mol<sup>-1</sup> for all catalysts, independent of the preparation method. Moreover, in general, the number of the strongest sites was always higher than the respective aqueous impregnated samples. Considering that the total specific surface area of the samples produced by the incipient method was also higher than that from aqueous impregnation, one may conclude that the dispersion of HPA was improved by this method. In addition, considering that the adsorption of HPA on zeolite Y blocked many sites of the original zeolite, most of the sites probed by pyridine were probably ones created by the HPA/zeolite Y interaction on its surface. In agreement with those observations, the activities of the catalysts in the reaction model should follow the same trend. Accordingly, a higher activity for the samples prepared by incipient impregnation was observed (vide next section).



**Table 5**

Leaching (L) of HPA (%), conversion (C) of *n*-butanol with acetic acid to butyl acetate (%) and turnover number (TON) of the catalysts, according to the method of preparation (M). The reaction conditions were as follows: 100 °C; 1 h; a 2:1 butanol:acetic acid molar ratio; a 10 wt.% catalyst:acetic acid mass ratio.

M (IN)	L (%)	C <sup>a</sup> (%)	TON <sup>b</sup>	M (AQ)	L (%)	C <sup>a</sup> (%)	TON <sup>b</sup>
19%HPW/Y	2	51	425	15%HPW/Y	2	43	1435
29%HPW/Y	4	59	518	32%HPW/Y	3	48	1393
40%HPW/Y	5	77	1610	46%HPW/Y	6	54	1516
22%HSiW/Y	4	54	345	14%HSiW/Y	7	45	1273
33%HSiW/Y	4	60	508	28%HSiW/Y	11	53	1483
58%HSiW/Y	10	73	872	44%HSiW/Y	14	63	2084

<sup>a</sup> Conversions were obtained using the 5 mL microreactors. Error was  $\pm 2\%$ .

<sup>b</sup> TON = mol of butyl acetate formed divided by the number of mol acidic sites obtained from the calorimetric experiments.

### 3.4. Liquid-phase esterification reaction

Usually, esterification reactions are conducted under a large excess of alcohol to achieve higher conversions, but this is not economical [1]. Based on other studies developed in our laboratory [30,44,45], the reaction here was conducted with a ratio of 1:2 acetic acid: butanol, a temperature of 100 °C, and 10 wt.% of the catalyst (acetic acid as limiting reagent) for 1 h. The effect of HPA loading and the method of preparation on the conversion (1 h reaction) is analyzed in Table 5. For all reactions, the selectivity was 100% to butyl acetate (confirmed by GC and GC/MS). The reaction with zeolite HY under the same conditions converted only 28% of acetic acid. It can be noted that the conversions increased with HPA loading, and the conversions were always higher for the catalysts produced by the incipient method. In addition, an increase in leached HPA was observed with the loading, as well as for samples prepared by aqueous impregnation (AQ). Accordingly, the best conversions were 77% and 73% for 40%HPW/Y-IN and 58%HSiW/Y-IN, respectively, which were in agreement with the microcalorimetric results (strongest acid sites).

Moreover, the turnover number (TON) of the catalysts was calculated based on the formed ester and the amount of acid sites obtained by microcalorimetric measurements (Tables 3 and 4). The results of TON were parallel to conversions i.e., they increased with HPA loading. In addition, it could be confirmed that the reactions with the catalysts prepared by incipient impregnation (IN) had lower TON than the ones prepared by aqueous impregnation (AQ), because the number of the strongest acid sites of the aqueous samples was much lower than the incipient ones.

The fact of the higher catalytic activity of X%HPA/Y-IN can be explained in terms that protons from HPA on the surface or near the pore mouth of zeolite Y were easily accessible for the reactants. Changes on the nature, strength, density and distribution of the active sites made them unique with advantages in the esterification reaction. The surface ligand oxygen from zeolite Y stabilizes the ionic HPA nanoclusters, showing relative resistance to leaching. Thus, it was found that the adsorption heat of a strong base as pyridine on the Brønsted acid sites was well correlated to the catalytic activity in this esterification reaction.

Taking into consideration not only the conversion or TON but also sample leaching, 58%HSiW/Y-IN exhibited twice as much leaching (10%) as 40%HPW/Y-IN (5%). Therefore, a more detailed study was conducted for the 40%HPW/Y-IN sample, i.e., the conversion versus time, including reutilization, was performed in the interval between 5 to 250 min (Fig. 7). Parallel conversion values were obtained that increased with the reaction time and an efficient recovery by rotary evaporation of the solution and its reutilization up to three cycles indicated a sustainable catalytic process.

The catalyst (40%HPW/Y-IN) was characterized after the third cycle and compared to the fresh one. Leaching was checked, and elemental analysis did not show any significant loss on HPW loading (40% and 39% fresh and after third run, respectively). The <sup>31</sup>P MAS NMR spectra showed important variations in the supported species

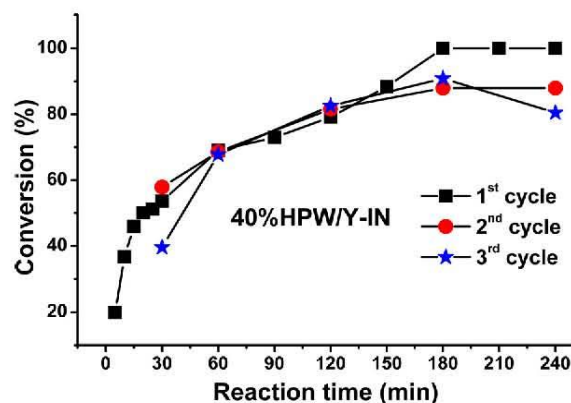


Fig. 7. Conversion as a function of the reaction time for the esterification of *n*-butanol with acetic acid catalyzed by 40% HPW/Y-IN. Conditions: 100 °C, 2:1 butanol:acetic acid molar ratio and the 10 wt.% catalyst:acetic acid mass ratio.

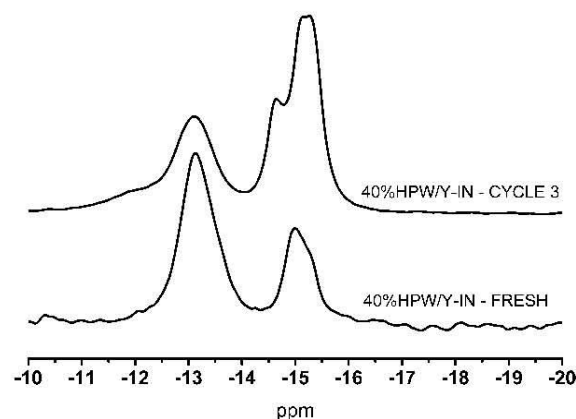


Fig. 8. <sup>31</sup>P MAS NMR spectra of 40%HPW/Y-IN fresh and after three reutilizations in the esterification of *n*-butanol with acetic acid (conditions: 100 °C, 2:1 butanol:acetic acid molar ratio and the 10 wt.% catalyst:acetic acid mass ratio).

(Fig. 8). There were two notable changes: the intensity ratio of the signals at  $-15.1$  ppm and  $-13.3$  ppm inverted from the fresh to the third cycle sample; there was a pronounced shoulder in the signal at  $-15.1$  ppm on the used sample. As we have assigned, the different chemical shift signals of HPW in this range can be attributed to different hydration degrees on the support. The different intensity ratio can be ascribed to changes in the surface dispersion of the spent supported samples. Thus, there is an apparent new species distribution of HPW on zeolite Y surface. Hence, this might have changed the acid strength of the catalysts leading to a decrease of the observed activity (from about 100% to 85%, fresh to the third run) in the conversion.



#### 4. Conclusions

In this work, two types of supported HPA ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , HPW and  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ , HSiW) on zeolite Y ( $\text{Si}/\text{Al} = 2.5$ ) were prepared using two methods: incipient (IN) and aqueous (AQ) impregnation. The loadings of HPA varied from 14% to 58%, as determined by elemental analysis. The preservation of the zeolite Y and Keggin structure was confirmed by FT-IR, XRD, and  $^{31}\text{P}/^{29}\text{Si}$  MAS NMR results. The XRD analysis showed the formation of nanocrystals with sizes of 5 nm and 23 nm dispersed on the zeolite Y surface for HPW and HSiW, respectively. Although a loss in the crystallinity of zeolite Y was observed, the SEM images revealed that the original morphology of the zeolite was practically intact. A relatively strong interaction of HPA with zeolite Y was confirmed by the MAS NMR results, as well as by the leaching tests in *n*-butanol. The textural properties of the solids showed an enhanced formation of secondary mesopores on the zeolite Y structure, which was related to the partial dealumination process that took place during the impregnation procedures. Thus, the strong acid character of HPA (HPW or HSiW) added to the  $0.1\text{ mol L}^{-1}$  HCl solution used for impregnation caused a natural dealumination of the zeolite. New solid acids sites were produced on the composite material. Zeolite Y exhibited FT-IR bands at  $1443\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the Lewis sites,  $1490\text{ cm}^{-1}$  corresponding to a combination of Lewis and Brønsted sites, and  $1542\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the Brønsted sites. The impregnation of HPA on zeolite Y caused the loss of the band related to the Lewis sites because of the interaction with the Keggin anion, forming predominantly Brønsted type sites, i.e., the original nature of HPA sites. Based on microcalorimetry of pyridine adsorption measurements, the new solids exhibited average site strengths higher than  $-100\text{ kJ mol}^{-1}$  with a general increase in the number of sites because the individual solid acids exhibited approximately the same strength of sites ( $-147\text{ kJ mol}^{-1}$ ). Additionally, the accessibility of these sites seemed to be improved. Based on the conversion of the reaction of acetic acid with *n*-butanol to form butyl acetate, a higher activity for the samples prepared by incipient impregnation was observed. The best catalysts were 40%HPW/Y-IN and 58%HSiW/Y-IN with 77% and 73% conversions, respectively, which exhibited enhancements from the 28% conversion for zeolite HY. Accordingly, 40%HPW/Y-IN was chosen to be studied in reutilization tests because only 5% leaching was detected. The results were satisfactory for up to three cycles, with an average conversion of approximately 78%.

#### Contribution

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF 70910-900, Brazil, <http://www.unb.br/iq/labcatálise>.

#### Acknowledgments

We acknowledge CNPq, CAPES, and UnB/ProIC/CNPq for research, doctorate, and undergraduate scholarships, as well as the financial support provided by UnB/DPP/IQ, MCT/CNPq, CAPES, FINATEC, FAPDF, FINEP/CTPetro, FINEP/CTInfra, and Petrobras. Additionally, we would like to thank Dr. Richieli Vieira (commercial development coordinator, PQ Silicas Brazil) for providing zeolite Y CBV-300.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.08.010>.

#### References

- [1] M. Guisnet, J.-P. Gilson, Introduction to zeolite science and technology, in: M. Guisnet, J.-P. Gilson (Eds.), *Zeolites for Cleaner Technologies*, Imperial College Press, London, 2002, pp. 1–28.
- [2] S.-S. Wang, G.-Y. Yang, *Chem. Rev.* 115 (2015) 4893–4962.
- [3] E.T.C. Vogt, B.M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7342–7370.
- [4] I. Kozhevnikov, *Catalysts for Fine Chemical Synthesis*, Volume 2, Catalysis by Polyoxometalates, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2002.
- [5] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* 41 (1996) 113–252.
- [6] B. Sulikowski, J. Haber, A. Kubacka, K. Pamin, Z. Olejniczak, J. Ptaszyski, *Catal. Lett.* 39 (1996) 27–31.
- [7] S.R. Mukai, L. Lin, T. Masuda, K. Hashimoto, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 799–804.
- [8] S.R. Mukai, M. Shimoda, L. Lin, H. Tamon, T. Masuda, *Appl. Catal. A Gen.* 256 (2003) 107–113.
- [9] S.R. Mukai, T. Masuda, I. Ogino, K. Hashimoto, *Appl. Catal. A Gen.* 165 (1997) 219–226.
- [10] Z. Olejniczak, B. Sulikowski, A. Kubacka, M. Gasior, *Top. Catal.* 11–12 (2000) 391–400.
- [11] B. Sulikowski, R. Rachwalik, *Appl. Catal. A Gen.* 256 (2003) 173–182.
- [12] F.M. Zhang, J. Wang, C.S. Yuan, X.Q. Ren, *Catal. Lett.* 102 (2005) 171–174.
- [13] F. Zhang, J. Wang, C. Yuan, X. Ren, *Sci. China Ser. B* 49 (2006) 140–147.
- [14] C.L. Marchena, R.A. Frenzel, S. Gomez, L.B. Pierella, L.R. Pizzio, *Appl. Catal. B Environ.* 130–131 (2013) 187–196.
- [15] C.L. Marchena, S. Gomez, C. Saux, L.B. Pierella, L.R. Pizzio, *Quim. Nova* 38 (2015) 518–525.
- [16] K. Liu, Z. Tong, L. Liu, X. Feng, J. Membr. Sci. 256 (2005) 193–201.
- [17] S.S. Dash, K.M. Parida, J. Mol. Catal. A Chem. 266 (2007) 88–92.
- [18] D. Taylor, J. McMonagle, J. Moffat, *J. Colloid Interface Sci.* 108 (1985) 278–284.
- [19] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 2000.
- [20] J.M. Müller, G.C. Mesquita, S.M. Franco, L.D. Borges, J.L. de Macedo, J.A. Dias, S.C.L. Dias, *Microporous Mesoporous Mater.* 204 (2015) 50–57.
- [21] P.R.S. Braga, A.A. Costa, E.F. de Freitas, R.O. Rocha, J.L. de Macedo, A.S. Araujo, J.A. Dias, S.C.L. Dias, *J. Mol. Catal. A Chem.* 358 (2012) 99–105.
- [22] E.S.J. Lox, B.H. Engler, *Environmental Catalysis—Mobile sources*, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Environmental Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1999, pp. 1–117.
- [23] G. Giannetto, *Zeolitas – Características, Propriedades Y Aplicaciones Industriales*, Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990, 2016.
- [24] P.R. Madhusudhan, A. Wolfson, S. Kababya, S. Vega, M.V. Landau, *J. Catal.* 232 (2005) 210–225.
- [25] P.H. Klug, E.L. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.
- [26] M.C. Silaghi, C. Chizallet, P. Raybaud, *Microporous Mesoporous Mater.* 191 (2014) 82–96.
- [27] M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates (Inorganic Chemistry Concepts 8)*, Springer, Berlin, 1983.
- [28] E. Caliman, J.A. Dias, S.C.L. Dias, F.A.C. Garcia, J.L. de Macedo, L.S. Almeida, *Microporous Mesoporous Mater.* 132 (2010) 103–111.
- [29] J.A. Dias, J.P. Osegovic, R.S. Drago, *J. Catal.* 183 (1999) 83–90.
- [30] C.F. Oliveira, L.M. Dezaneti, F.A.C. Garcia, J.L. de Macedo, J.A. Dias, S.C.L. Dias, K.S.P. Alvim, *Appl. Catal. A Gen.* 372 (2010) 153–161.
- [31] K. Pamin, A. Kubacka, Z. Olejniczak, J. Haber, B. Sulikowski, *Appl. Catal. A Gen.* 194 (2000) 137–146.
- [32] V. Brahmkhatri, A. Patel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 13693–13702.
- [33] N. Narkhede, V. Brahmkhatri, A. Patel, *Fuel* 135 (2014) 253–261.
- [34] F. Dogan, K.D. Hammond, G.A. Tompsett, H. Huo, W.C. Conner, S.M. Auerbach, C.P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 11062–11079.
- [35] Z. Yan, D. Ma, J. Zhuang, X. Liu, X. Han, X. Bao, F. Chang, L. Xu, Z. Liu, *J. Mol. Catal. A Chem.* 194 (2003) 153–167.
- [36] R. Richards, in: R. Richards (Ed.), *Surface and Nanomolecular*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006, pp. 128–130.
- [37] S. Lowell, J.E. Shields, *Langmuir and BET theories*, in: B. Scarlett (Ed.), *Powder Surface Area Porosity*, 2nd ed., Chapman and Hall Ltd, New York, 1984, pp. 14–28.
- [38] A. Oyinade, A.S. Kovo, P. Hill, *Adv. Powder Technol.* 27 (2016) 750–755.
- [39] J.L. de Macedo, G.F. Ghesti, J.A. Dias, S.C.L. Dias, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 1584–1592.
- [40] C.E. Webster, J.P. Osegovic, B.J. Scott, S.C. Dias, *Microporous Mesoporous Mater.* 31 (1999) 205–209.
- [41] S.C.L. Dias, J.L. de Macedo, J.A. Dias, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 5574–5579.
- [42] J.A. Dias, E. Caliman, S.C.L. Dias, M. Paulo, A.T.C.P. de Souza, *Catal. Today* 85 (2003) 39–48.
- [43] E. Caliman, J.A. Dias, S.C.L. Dias, A.G.S. Prado, *Catal. Today* 107–108 (2005) 816–825.
- [44] G.F. Ghesti, J.L. de Macedo, V.C.I. Parente, J.A. Dias, S.C.L. Dias, *Appl. Catal. A Gen.* 355 (2009) 139–147.
- [45] G.F. Ghesti, J.L. de Macedo, V.S. Braga, A.T.C.P. de Souza, V.C.I. Parente, E.S. Figuerêdo, I.S. Resck, J.A. Dias, S.C.L. Dias, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83 (2006) 597–601.